



TITLE:

ポリマーセメント系補修材の開発
と無機系複合表面処理工法の
ASR抑制効果に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

若杉, 三紀夫

CITATION:

若杉, 三紀夫. ポリマーセメント系補修材の開発と無機系複合表面処理工法のASR抑制効果に関する研究. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12857>

RIGHT:

ポリマーセメント系補修材の開発と無機系複合 表面処理工法の A S R 抑制効果に関する研究

若 杉 三 紀 夫

ポリマーセメント系補修材の開発と無機系複合
表面処理工法のASR抑制効果に関する研究
目次（案）

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	4
1.3 本論文の構成	4
【第1章の参考文献】	6

第2章 ポリマーセメント系補修材の種類と要求性能

2.1 セメント混和用ポリマー	8
2.2 ポリマーセメント中のポリマーの作用機構	9
2.3 ポリマーセメント系補修材の要求性能	11
2.3.1 ポリマーセメント系ひび割れ注入材の要求性能	11
2.3.2 ポリマーセメント系断面修復材の要求性能	13
2.3.3 ポリマーセメント系表面被覆材の要求性能	15
2.4 本章のまとめ	17
【第2章の参考文献】	17

第3章 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発

3.1 はじめに	19
3.2 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の基礎物性	20
3.2.1 試験目的	20
3.2.2 試験方法	20
3.2.3 試験結果および考察	23
3.3 高粘度形ポリマー超微粒子セメント系および エポキシ樹脂系ひび割れ注入材との性能比較	28
3.3.1 試験目的	28
3.3.2 試験方法	28
3.3.3 試験結果および考察	32
3.4 柔軟形ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の基礎物性	37
3.4.1 試験目的	37
3.4.2 試験方法	37
3.4.3 試験結果および考察	39
3.5 本章のまとめ	43
【第3章の参考文献】	44

第4章 一材化形ポリマーセメントモルタル系断面修復材の開発

4.1 はじめに	46
4.2 粉末樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの基礎物性	46
4.3 粉末樹脂を用いたポリマーセメントモルタルの付着強さ	48
4.3.1 試験目的	48
4.3.2 試験方法	49
4.3.3 試験結果および考察	52
4.4 本章のまとめ	57
【第4章の参考文献】	58

第5章 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発

5.1 はじめに	59
5.2 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の基礎物性	61
5.2.1 試験目的	61
5.2.2 試験方法	61
5.2.3 試験結果および考察	63
5.3 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の ASR膨張抑制効果	66
5.3.1 試験目的	66
5.3.2 試験方法	66
5.3.3 試験結果および考察	68
5.4 本章のまとめ	70
【第5章の参考文献】	71

第6章 無機系複合表面処理工法の開発

6.1 シラン系含浸材の作用機構	72
6.2 シラン系含浸材の基礎物性に関する検討	76
6.2.1 試験目的	76
6.2.2 試験方法	76
6.2.3 試験結果および考察	77
6.3 無機系複合表面処理工法の基礎物性およびASR抑制効果に関する検討	80
6.3.1 試験目的	80
6.3.2 試験方法	80
6.3.3 試験結果および考察	82
6.4 無機系複合表面処理工法のASR抑制効果に関する促進条件の検討	85
6.4.1 試験目的	85
6.4.2 試験方法	85
6.4.3 試験結果および考察	86

6.5 本章のまとめ	94
【第6章の参考文献】	95
第7章 無機系複合表面処理工法の長年月経過後のASR抑制効果と塗膜性能	
7.1 はじめに	97
7.2 無機系複合表面処理工法の長年月経過後のASR抑制効果	99
(その1:コンクリート塀)	
7.2.1 試験目的	99
7.2.2 試験方法	99
7.2.3 試験結果および考察	101
7.2.4 まとめ	107
7.3 無機系複合表面処理工法の長年月経過後のASR抑制効果	108
(その2:コンクリートサイロ)	
7.3.1 試験目的	108
7.3.2 試験方法	109
7.3.3 試験結果および考察	110
7.3.4 まとめ	115
7.4 無機系複合表面処理材の長年月経過後の塗膜性能	116
7.4.1 試験目的	116
7.4.2 試験方法	116
7.4.3 試験結果および考察	119
7.4.4 まとめ	130
7.5 本章のまとめ	131
【第7章の参考文献】	131
第8章 結論	
8.1 はじめに	134
8.2 コンクリート構造物のシナリオデザイン	135
8.3 本論文により得られた結果	135
8.4 今後の課題	141
【第8章の参考文献】	143
謝辞	145

第1章 序論

1.1 本研究の背景

コンクリート構造物は本来、使用目的に応じて十分な耐久性が与えられ、半永久的な使用に耐えるよう設計がなされている。実際、明治後期あるいは大正初期に建設されたコンクリート橋が100年以上経過しても、なお健在な例も数多く見られる。しかし構造物によっては、竣工後10～20年の比較的早期に劣化が顕在化してきたものもあり、いわゆるコンクリート耐久性神話は崩壊し、コンクリートは必ずしもメンテナンスフリーではないという認識が広まってきている。

早期劣化の原因として塩害、中性化、凍害、アルカリシリカ反応（以下ASRと略記）、化学的侵食および疲労などが挙げられるが、昭和40年代後半の建設ラッシュに伴う骨材事情の悪化やポンプ施工に伴うコンクリートの品質低下、使用条件や環境条件の過酷化なども影響しているものと考えられる。コンクリート構造物といえども適切な維持管理が必要で、適切な調査・診断に基づいて必要な時期にその構造物に補修または補強を施さなければならない。

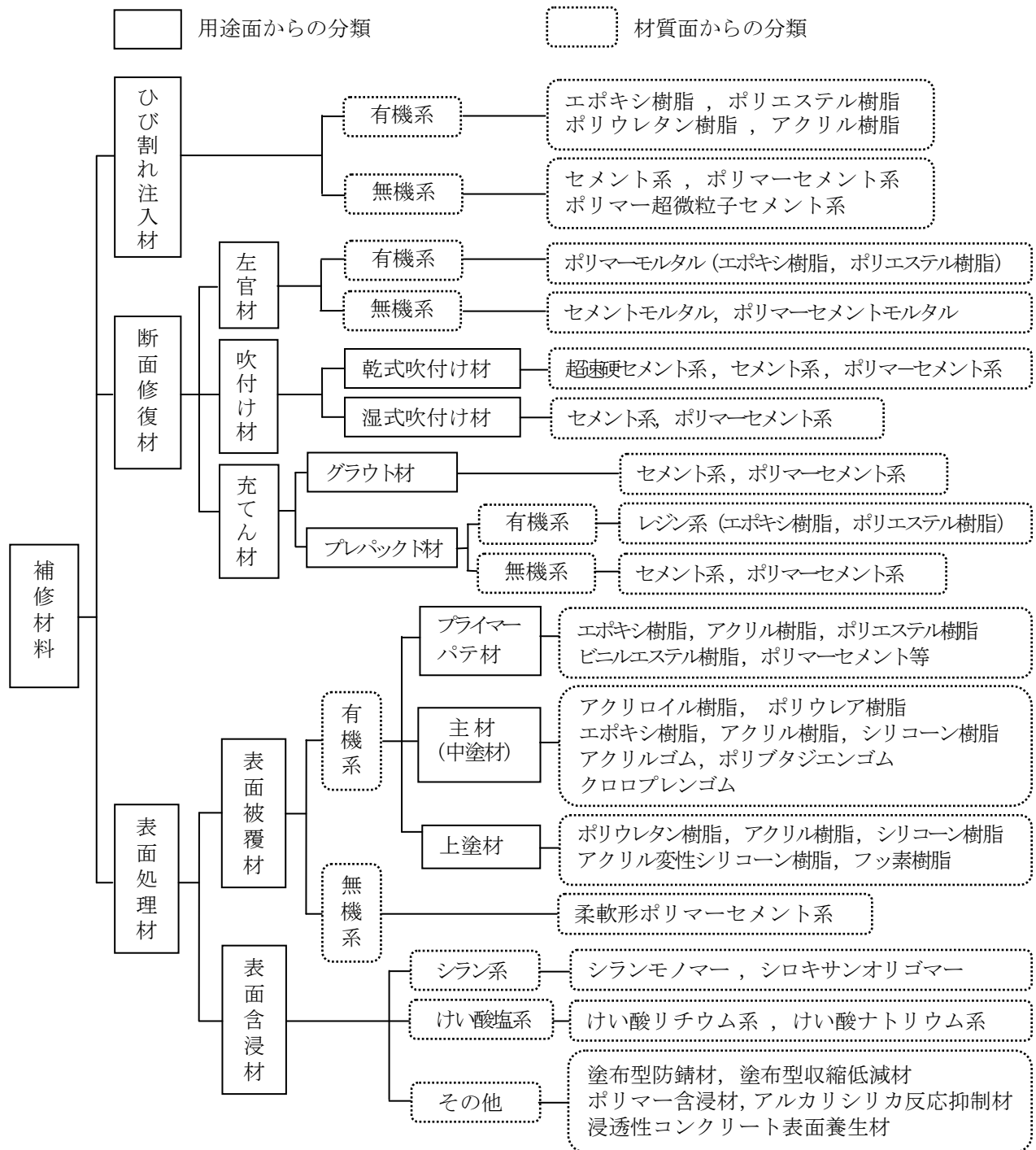
表1.1.1に劣化要因ごとに適用される補修工法の分類を示す。詳細な補修工法および補修材料の選定にあたっては劣化の調査・診断結果を踏まえて、潜在的な残存要因例えば塩分量やASR残存膨張

表1.1.1 コンクリート構造物の劣化要因に対する補修方針と補修工法

劣化要因	補修方針	補修工法
塩 害	・ Cl ⁻ に汚染されたコンクリートの除去 ・ 補修後の、Cl ⁻ 、水分、酸素の浸透抑制	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法 ・ 表面保護工法(遮塩)
	・ Cl ⁻ の除去	・ 電気化学的脱塩工法
	・ 鉄筋の電位制御	・ 電気防食工法
中性化	・ 中性化したコンクリートの除去 ・ 補修後のCO ₂ 、水分の浸透抑制	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法 ・ 表面保護工法
	・ アルカリ性付与	・ 電気化学的再アルカリ化工法
凍 害	・ 劣化したコンクリートの除去 ・ 補修後の水分の浸透抑制 ・ コンクリートの凍結融解抵抗性の向上	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法 ・ 表面保護工法(防水)
アルカリ シリカ反応	・ 水分の浸透抑制 ・ 内部水分の逸散促進 ・ アルカリ金属イオンの浸透抑制	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法 ・ 表面保護工法(撥水)
	・ 水分の浸透抑制 ・ アルカリ金属イオンの浸透抑制	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法 ・ 表面保護工法(遮水)
	・ リチウムイオンの供給	・ 亜硝酸リチウムの圧入工法
化学的侵食	・ 劣化したコンクリートの除去 ・ 有害化学物質の浸透抑制	・ ひび割れ注入工法 ・ 断面修復工法(耐酸モルタル) ・ 表面保護工法(耐酸ライニング)
疲 労	・ 軽微な場合にはひび割れ進展の抑制 (大半は補強に該当する)	・ ひび割れ注入工法 (補強工法)

量などを把握し、環境条件、工事期間、コストなどの諸条件を考慮して適切な工法と材料を選択しなければならない。とくに塩害や ASR の場合、入念な事前調査が必要で、安易な工法・材料選択は再損傷をまねく原因となるので注意を必要とする。

補修材料は図 1.1.1 に示すように用途面から、ひび割れ注入材、断面修復材および表面処理材に、材質面から有機系と無機系に大別され、様々な材料が使用されている。有機系の補修材料にはエポキシ



シ樹脂，ポリエステル樹脂，ポリウレタン樹脂およびアクリル樹脂などがあるが，最もよく使用されるのはエポキシ樹脂で，ひび割れ注入材や断面修復材および表面被覆材など，様々な用途に使われている。

エポキシ樹脂は高い曲げ，引張，付着強さあるいは高い防水性，遮塩性，炭酸ガス遮断性などを特長とし，使用目的に応じて，低粘度のものや柔軟性のあるもの，あるいは湿気硬化形のものなど従来のエポキシ樹脂にはなかった機能を付与した新しい材料開発もなされてきた。しかしエポキシ樹脂やポリエステル樹脂等のポリマーモルタルは熱線膨張係数がセメントコンクリートの 2～3 倍と大きいために大断面の断面修復材として用いると，温冷繰り返し作用を受ける場合に付着阻害を起こし，剥落につながる場合もあったので，ポリマーモルタルは大断面の修復には使用されなくなった。

一方，無機系の補修材料にはセメント系とポリマーセメント系があるが，最近ではポリマーセメント系が主流となってきた。ポリマーセメント系補修材も用途ごとに新しい機能を付与したものが開発されてきた。例えば，ひび割れ注入材の分野では，超微粒子セメントと呼ばれる従来のポルトランドセメントをさらに微粉碎，分級して製造される平均粒径数 μm の非常に粒子の細かなセメントを用いることにより，幅 0.1mm 以下のひび割れにも注入可能なポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発¹⁾²⁾が可能となった。また断面修復材の分野では，施工現場でのポリマーの計量手間を省き，さらに計量ミスをなくするために再乳化形粉末樹脂（以下，粉末ポリマーと略記）がプレミックスされた一材化学品が開発され，現在では一材化学品が主流となってきた。さらに表面被覆材の分野においては，ガラス転移温度がマイナス数十度の非常に柔らかいポリマーディスパージョンを高ポリマーセメント比で用いることにより，従来セメント系材料では不可能とされてきたゴムのような柔軟性をもったポリマーセメント系表面被覆材の開発³⁾⁴⁾が可能となった。

ポリマーセメント系補修材は，有機系の樹脂材料の長所と短所を考慮したうえで適材適所に使い分けられている。例えば，エポキシ樹脂系ひび割れ注入材は，注入性や接着性に優れ，注入用樹脂としてバランスのとれた材料であるが，ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材も，それに匹敵する性能で，従来のセメント系注入材の注入性の悪さや接着性の低さを改善して，エポキシ樹脂と同等の注入性および接着性を発現し，エポキシ樹脂では適用できない湿潤したひび割れの注入などに用いられている。また有機系の断面修復材であるポリマーコンクリートはセメントコンクリートと熱線膨張係数が違い過ぎるため，大断面の補修では長期的に剥落の危険があり，この用途にはもっぱらポリマーセメント系の断面修復材が用いられている。

ポリマーセメントの開発の歴史は，1923 年の英国における L.Cresson の出願特許⁵⁾にまでさかのぼり，その後 1950 年代にかけて，英国を中心に天然ゴムラテックスを用いたポリマーセメントが，米国を中心にクロロブレンゴムラテックス (CR) やポリ酢酸ビニルエマルション (PVAC) を用いたポリマーセメントの研究開発が進められた。米国の J. M. Geist らの PVAC 系ポリマーセメントの基礎的研究⁶⁾，旧ソ連の Yu. S. Cherkinskii らによる各種ポリマーセメントの基礎および応用研究⁷⁾があり，わが国では，河野，大濱らによる各種ポリマーセメントの基礎および応用研究⁸⁾が挙げられる。さらに上述したようなポリマーセメント系補修材が研究開発されたのは，1980 年代に入ってからである。

ちょうど同じ頃，すなわち 1980 年代後半になって，それまで比較的骨材事情のよかったわが国で

は米国ほど多くはないと云われていた⁹⁾ASR が、一部の道路橋¹⁰⁾および建築物¹¹⁾で確認され、その補修方法が議論され始めた。防水性の高い樹脂塗膜で完全に水分の浸入を遮断する遮水形の防水工法¹²⁾と、シラン系表面含浸材等を用いて外部からの水分の浸入を抑制しながらコンクリート内部の水を外部に逸散させる撥水形の防水工法¹³⁾が提案され、試行錯誤が繰り返されていた。

当時、シラン系表面含浸材の撥水性は耐候性に劣り、数ヶ月で塗布したコンクリート表面の撥水性が消失するため、その機能が損なわれると考えられていた。そこで、前述した柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材と組み合わせることにより、シラン系表面含浸材の塗布面を紫外線劣化から保護し、同時に ASR によって生じたひび割れの動きに追従できるひび割れ追従性を発現する複合表面処理工法を開発¹⁴⁾した。この複合表面処理工法はアルカリシリカ反応で劣化した実構造物に適用され、20 年以上を経過している。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、以下に示す 2 点である。

- (1) 鉄筋コンクリート構造物の補修材料として、ポリマーセメント系のひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材を検討する。具体的には、ひび割れ注入材としてポリマー超微粒子セメント系のものを、断面修復材として粉末ポリマーをプレミックスした一材化形ポリマーセメント系のものを、表面被覆材として柔軟形ポリマーセメント系のものを検討する。
- (2) ASR で劣化した鉄筋コンクリート構造物の補修工法として、シラン系含浸材と柔軟形 PCM 系表面被覆材からなる複合表面処理材を開発し、その工法で補修され約 20 年の長期間を経過した実構造物で ASR 抑制効果を調べ、さらにシラン系含浸材の残存状態および柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の性能の経年変化を調べる。

1.3 本論文の構成

本論文では、先ず補修材料の種類と要求性能について述べ、次に個別の補修材料、すなわちポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材、一材化形ポリマーセメント系断面修復材および柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材を検討した試験結果について述べる。さらにシラン系含浸材と柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材から成る複合表面処理工法の開発および適用後 20 年以上を経過した実構造物での経年変化を調べた結果を述べる。本論文はこれらの検討結果をまとめたものであり、以下の 8 章で構成される。

第 1 章 序論

第 2 章 ポリマーセメント系補修材の種類と要求性能

第 3 章 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発

第 4 章 一材化形ポリマーセメント系断面修復材の開発

第 5 章 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発

第 6 章 無機系複合表面処理工法の開発

第 7 章 無機系複合表面処理工法の長年経過後の ASR 抑制効果と性能

第 8 章 結論

「第1章 序論」では、本研究の背景として、鉄筋コンクリート構造物の早期劣化に対して様々な補修工法および材料が提案されており、有機系および無機系補修材料の種類と特徴を示した。ポリマーセメント系補修材料として、それぞれ新たな機能を有するひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材の開発を行い、その時期にわが国でもアルカリシリカ反応によるコンクリート構造物の劣化が顕在化し、その補修工法の開発が急務となったので、シラン系含浸材と柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材から成る複合表面処理材を開発した。これらの経緯を踏まえた本研究の目的を示した。さらに本論文の各章の概要も示した。

「第2章 ポリマーセメント系補修材の種類と要求性能」では、セメント混和用ポリマーには液体の水性ポリマーディスパージョンと固体の再乳化形粉末樹脂があり、それらの具体的な種類とセメント水和物との共存下におけるポリマーの成膜機構について示した。さらにポリマーセメント系補修材にはひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材があり、これらの材料に要求される性能を、公的な品質規格を参考にしながら示し、筆者らの開発したポリマーセメント系補修材の目標性能も併せて示した。

「第3章 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発」では、超微粒子セメントとスチレンブタジエン合成ゴム（以下 SBR と略記）系ポリマーディスパージョンを組み合わせたポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材について、フレッシュ性状、硬化体物性および微細なひび割れへの注入性を検討した試験結果を示した。またエポキシ樹脂系および高粘度形ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材との性能比較試験を行った。さらに ASR の補修用として、ひび割れ幅が進展する可能性を考慮して、柔軟性を付与したものも検討したので、それらの試験結果を併せて示した。

「第4章 一材化形ポリマーセメント系断面修復材の開発」では、まず粉末ポリマーを用いたポリマーセメントモルタル（以下 PCM と略記）の基礎物性として、曲げ、圧縮および引張強度等の基礎物性、水、塩化物イオンおよび炭酸ガス等の有害因子に対する遮断性および乾燥収縮への改善効果について、既往の研究をレビューした。次いで粉末樹脂を用いた PCM の付着強度については、粉末樹脂の種類と添加量、下地の吸水率、ポリマーセメントのセメントの種類と施工厚さ、気温および湿度等の養生環境の影響を調べ、セメントの種類ごとに適切な粉末樹脂の種類と添加量を明らかにした。

「第5章 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発」では、ガラス転移温度の極めて低いポリアクリル酸エステル（以下 PAE と略記）系ポリマーディスパージョンを用いた柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材について、ポリマーディスパージョンの種類とポリマー/セメント比（以下 P/C と略記）、セメントと骨材の比率等が伸びおよび引張強度に与える影響を示し、さらに特定のポリマーディスパージョンを用いた柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材について、P/C と透水性、透湿性、遮塩性および中性化抑制効果等を調べ、P/C の大小で透湿性の異なる 5 種類の表面被覆材を試作し、ASR 膨張の抑制効果に与える透湿性の影響を示した。

「第6章 無機系複合表面処理工法の開発」では、ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工法としてシラン系表面含浸材の撥水性を活かし、その欠点である紫外線劣化を柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材で補った複合工法を開発した。まずシラン系表面含浸材の市販品 10 種類について基礎物性試験を行い、シラン系表面含浸材の平均的な性能とバラツキを把握した。次に、シラン系表面含浸材と柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の複合工法について、その基礎物性および ASR 抑制

効果に関する暴露結果を行った。また本工法のように透湿性の高い ASR 補修材の評価方法を確立するために、ASR 膨張挙動について自然暴露下と同様な挙動を示す乾湿繰返し条件を検討した。

「第 7 章 無機系複合表面処理工法の長年経過後の ASR 抑制効果と性能」では、約 20 年の長年月を経た本複合工法の ASR 抑制効果を把握するために、構造物表面の長さ変化を約 1 年間測定した。さらにシラン系表面含浸材については構造物からコンクリートコアを採取して、その残存深さを調べ、それぞれの深さでの防水性および透湿性を調べた。つぎに柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材については、防水性および透湿性にくわえて、付着強度とひび割れ追従性も測定し、さらに、セメント粒子の水和およびポリマーフィルム相の状態について機器分析で調べた。

「第 8 章 結論」では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題を挙げた。

【第 1 章の参考文献】

- 1) 辰巳昇一，松田隆，若杉三紀夫：超微粒子セメント系ひびわれ注入材の物性”，セメント・コンクリート論文集，No.47，pp.808-813（1993）
- 2) Mikio Wakasugi, Takashi Matsuda, Hideki Kamimoto: Physical Properties of Polymer Modified Ultra Fine Cement Slurry, Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in Concrete, pp.173-177(1994)
- 3) 若杉三紀夫，城英明，神本英喜：弾性ポリマーセメントモルタルの諸物性について，第 43 回セメント技術大会講演集，pp.702-707（1989）
- 4) 若杉三紀夫，神本英喜，有本義晴，大崎敬一：高弾性・高付着強度形ポリマーセメントモルタルの性質”，大阪セメント技報 No.56，pp.77-81（1990）
- 5) Cresson, L. : Improved manufacture of rubber road-facing, rubber-flooring, rubber-tiling or other rubber-lining, British Patent 191474（1923.1）
- 6) J. M. Geist, S. V. Amagna and B. B. Mellor : Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsion, Industrial and Engineering Chemistry, V.45, No.4, pp.759-767（1953）
- 7) Yu. S. Cherkinskii : Polimer-Tsementnyi Beton, Moscow, p.147（1960）
- 8) 森茂二郎，河野俊夫，大濱嘉彦，中荃義和：ゴムラテックスの安定性がラテックスセメントモルタルに及ぼす影響，第 5 報，小野田研究報告，V.14-2, No.52, pp.77-87（1962）
- 9) 近藤泰夫，北川欣一：アルカリシリカ反応に関する研究（第 1 報：村山橋および長崎橋の被害調査ならびに某港防波堤破損状況に就て）（第 2 報：各地骨材のアルカリシリカ反応試験結果およびポツオラナによる防止等に就て），セメント技術年報 V，pp.379-399（1951）
- 10) 川村満紀，竹本邦夫，榎場重正：わが国におけるアルカリシリカ反応の 2，3 の実例，セメント技術年報，37，pp.136-139（1983）
- 11) 鈴木一孝，西川直宏，大久保総一郎：アルカリシリカ反応に関連するコンクリート建造物の実態とその検討，セメント技術年報，39，pp.348-351（1985）
- 12) 濱田秀則，Tarek U.M，山路徹，小牟禮健一，“アルカリシリカ反応が発生したコンクリートに対する表面被覆の適用性に関する実験的検討”，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，第 3 巻，pp.37-44（2003）

- 13) 松本茂, 山口良弘, 中上明久: アルカリシリカ反応用表面保護工の長期追跡点検結果報告, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 2 巻, pp.29-34 (2001)
- 14) 嶋谷宏文, 若杉三紀夫, 四方田信明, 中野錦一: コンクリート用無機質系弾性補修材のアルカリ・シリカ反応抑制効果に関する研究, 材料, V. 136, No. 406, pp.690-696 (1987)

第2章 ポリマーの作用機構とポリマーセメント系補修材の要求性能

2.1 セメント混和用ポリマー

セメントコンクリートやモルタルは最も一般的な建設材料として使用されてきたが，結合材であるセメントの性質に起因して，圧縮強度に比べて曲げおよび引張強度が小さく，水/セメント比の大きい配合では塩化物イオン，水分および炭酸ガス等の鉄筋コンクリート構造物にとって有害な物質の遮断性に劣るなどの欠点を有する．このような欠点を改善するために，セメントの一部をポリマーと称される有機高分子材料で代替して，その改質をはかったのが，ポリマーセメントコンクリート（以下 PCC と略記）およびポリマーセメントモルタル（以下 PCM と略記）である．用いられるポリマーには，図 2.1.1¹⁾に示すような液体の水性ポリマーディスパージョンと固体の粉末ポリマーの 2 種類があり，減水剤や AE 剤等の他の有機質混和剤に比べて多量に混和されて使用される．通常，セメントに対して固形分換算の重量比で 5～15% のポリマーが混和される．

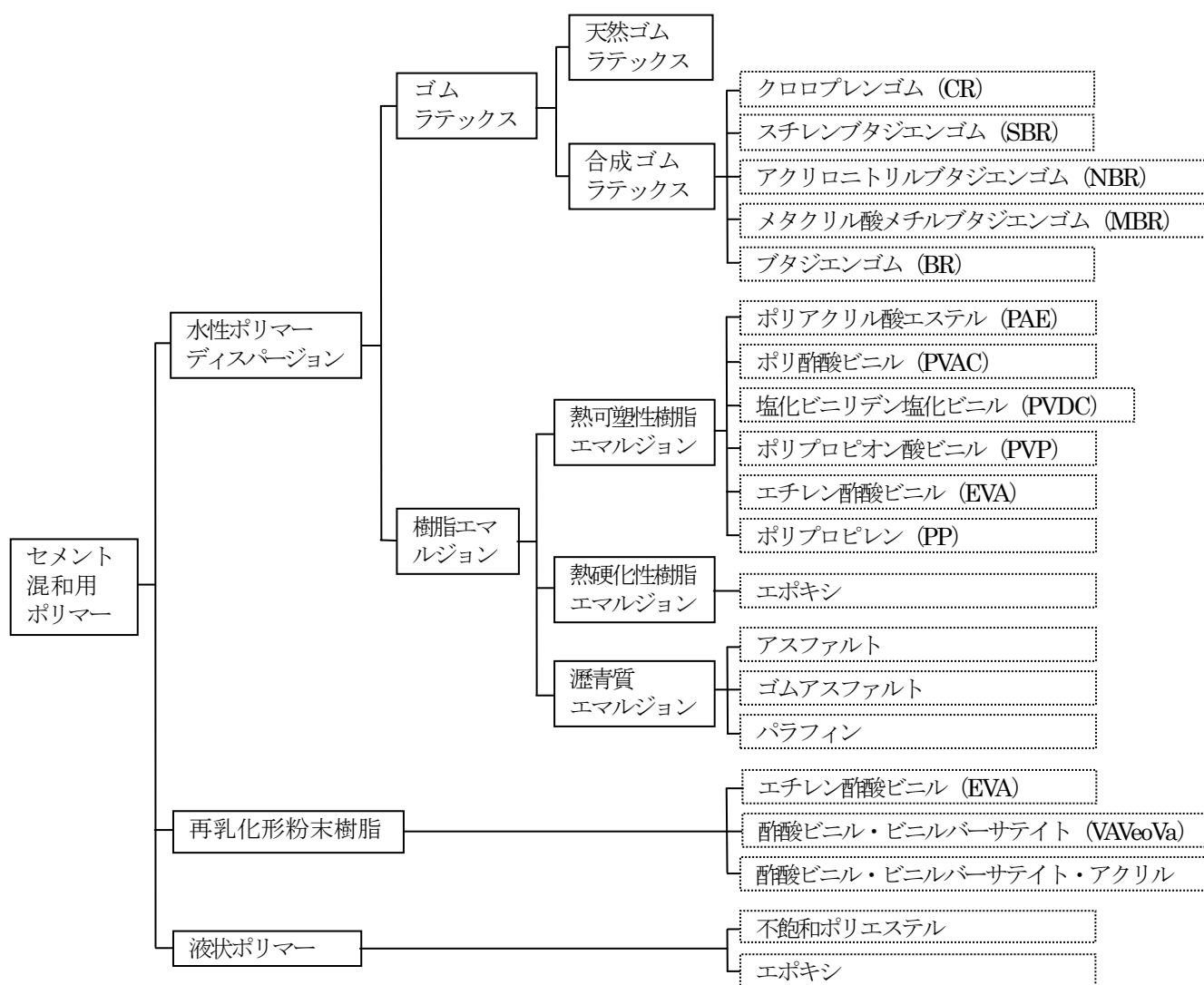


図 2.1.1 セメント混和用ポリマーの分類¹⁾

わが国では水性ポリマーディスパーションとして、ポリアクリル酸エステル（以下 PAE と略記）系、エチレン酢酸ビニル（以下 EVA と略記）系およびスチレンブタジエン合成ゴム（以下 SBR と略記）系が、粉末ポリマーとして、EVA 系、酢酸ビニル・ビニルバーサタイト（以下 VAVeoVa と略記）系、PAE 系およびこれらの共重合ポリマーが使用されている。

セメントコンクリートやモルタルへのポリマー混和の試みは、それほど新しいことではなく、1923 年には既に英国で天然ゴムラテックスの混和による舗装材等の特許²⁾が公告されている。1930 年代になると高分子工業の発達に伴って、セメント混和用ポリマーが天然ゴムラテックスから合成ゴムラテックスや合成樹脂エマルジョンに転換されてきた。さらに 1950 年代に入ると、ポリマーセメントに関する詳細な基礎研究が行われ始め、1950 年代後半にはわが国をはじめ諸外国においても、その研究開発が活発化した。

その後わが国では 1964 年の東京オリンピックを境にして、PCM が本格的に普及した。PCM はセメントモルタルに比べて、コンクリートとの付着性が高く、水分、塩化物イオンおよび炭酸ガス等に対する遮断性が向上するため、断面修復材として多く使用されるようになった。最近では現場計量に伴う計量ミスやその手間を省くために、粉末ポリマーをプレミックスした一材化品の使用が多くなってきている。わが国のセメント混和用ポリマーの使用実績は、そのほとんどが PCM であり、コストアップのデメリットから PCC としては、ほとんど普及していない。ただし PCC の大規模な使用例としては、沖縄県の橋梁の補修工事に、PAE 系ポリマーディスパーションを添加した高流動コンクリートの施工事例³⁾がある。

2.2 ポリマーセメント中のポリマーの作用機構

減水剤などのセメント用混和剤の多くは、コンクリートやモルタルがフレッシュな状態にある時に作用して、スランプ、フロー等のフレッシュ時の性質を改善するが、硬化後の物性において混和剤自体が著しく影響することは必ずしも多くはない。それに比べてセメント混和用ポリマーを用いた PCM では、結合材がセメント水和物と成膜したポリマーの 2 成分からなる、いわゆる「co-matrix 相」であることが H. E. Schwiete⁴⁾、大濱⁵⁾、H. B. Wagner⁶⁾および K. P. Grosskurth⁷⁾らによって報告されており、その混練製造時には多量のポリマーが混和され、フレッシュ時と硬化後の物性の両方に様々な影響を与える。

さらに坂井らによれば、脆性的なセメントマトリックス中に柔軟なポリマー粒子が分散した粒子分散機構に加え、セメント粒子や骨材との界面に形成されるポリマーフィルム層によりセメントマトリックス間の付着性が向上しており、PCM の表面およびコンクリート等の他材料との界面にポリマーフィルムが形成されていることが報告されている^{8) 9) 10)}。

セメント混和用ポリマーによる結合材相の改質作用は、セメントの水和反応と同時に進行するポリマーフィルム等の形成によって支配される。一般的にはセメントの水和過程がポリマーフィルム等の形成過程に先行するが、両過程がバランスよく進行することが重要である。セメント混和用ポリマーを用いたポリマーセメントモルタルの「co-matrix 相」の形成過程の概念を図 2.2.1¹¹⁾に示す。ポリマー自体や保護コロイドに含まれる界面活性剤などの作用によって、適度の空気が連行されると同時にワーカビリティ、保水性、ブリーディングや材料分離に対する抵抗性などが改善される。最終的に

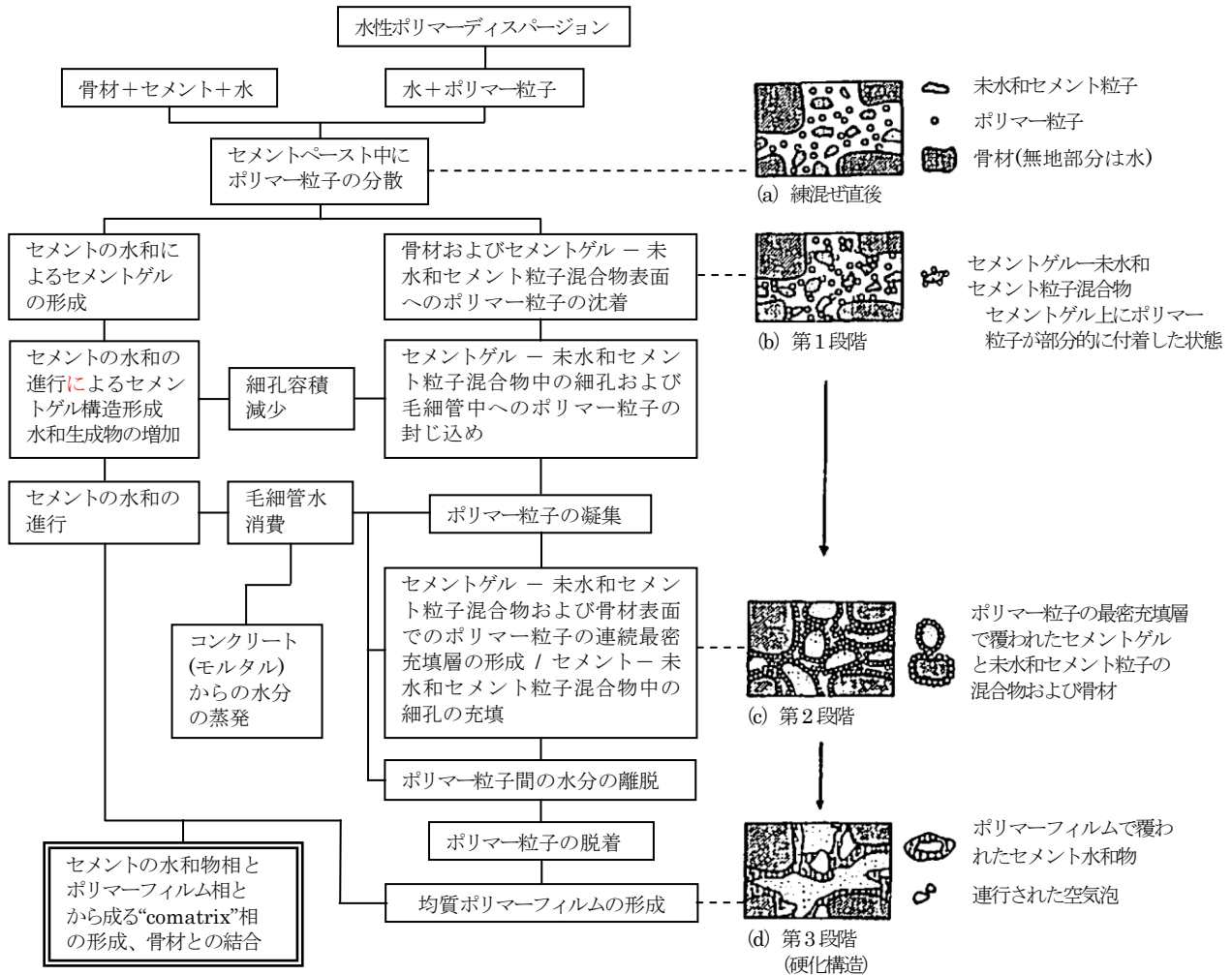


図 2.2.1 ポリマーセメントモルタルにおける「co-matrix 相」の形成過程の概念図 ¹¹⁾

はセメント水和物相とポリマーフィルム相が交互に入り込むことによって「co-matrix 相」が形成され、これによって骨材も強固に結合される。この「co-matrix 相」の形成に伴ってセメント水和物とポリマーフィルム間で化学結合が存在するかどうかについては、クロロプレノグム（以下 CR と略記）ラテックス等のカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）を含むポリマーを用いる場合には、組織構造を形成する過程で、これらの相間に化学結合の存在が確認されている ¹²⁾¹³⁾。しかし、このような化学結合の効果は PCM 中におけるその容積分率に支配されるようで、空気連行作用により空気量が増加する場合には必ずしも有効に作用せず、曲げあるいは引張強さの増強効果が得られない場合もある。硬化した PCM では上述したような組織構造をもつため、微細なひび割れを生じてもポリマーフィルムで架橋されて、その進行が抑制される。このような効果はポリマー量の増加に伴って大きくなり、引張強さやタフネスも改善される。したがって、ポリマーフィルム相による強度への改質効果は、圧縮よりも曲げおよび引張強さの改善効果において顕著である。さらに柔軟形のポリマーフィルム相を用いると、伸び能力を付与することもできる。一般的にはポリマー量が減少し、連行空気量が過剰になる場合には、一体化網状構造が不連続となり、PCM の強度は低下する。

また「co-matrix 相」の形成により、水密性や気密性も向上し、塩化物イオンや炭酸ガスの遮断性

に優れた組織が形成される。吸水および透水に対する抵抗性も向上し、優れた凍結融解抵抗性を発現する。凍結融解抵抗性が増すのは高い水密性と適度な空気連行性によるものと考えられる。ポリマーが有する高い接着性により、コンクリート、石材、タイルはもちろんのこと、鋼材や炭素繊維シートなどの様々な材料に良好な接着性をしめす。耐摩耗性および耐衝撃性が向上し、ポリマーの種類を適切に選定すれば、耐薬品性も向上する。

2.3 ポリマーセメント系補修材の要求性能

PCM 系補修材には図 1.1.1 に示したように、ひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材がある。それらの材料ごとに公的機関が定める品質規格例と開発目標性能の要点を以下に述べる。

2.3.1 ポリマーセメント系ひび割れ注入材の要求性能

PCM 系（無機系）ひび割れ注入材に要求される品質規格の例を表 2.3.1 に示す。ひび割れ注入材

表 2.3.1 各種公的機関の定める PCM 系（無機系）ひび割れ注入材の品質規格例

分野		土木				建築
制定機関		東日本高速道路(株) 中日本高速道路(株) 西日本高速道路(株)		国土交通省		日本建築 仕上材工業会
名称 (制定時期)		構造物施工管理要領 (平成 22 年 7 月) ¹⁴⁾		建設省総合技術開発プロジェクト 「コンクリートの耐久性向上技術」 (平成 1 年 5 月) ¹⁵⁾		NSKS-0003 ¹⁶⁾
材料分類		超微粒子 無機系	ポリマーセメント スラリー系	ポリマーセメント系	シーラント系	ポリマーセメントスラリー
ひび割れの進行区分		進行度 A*		B**	A**, B**	
ひび割れ幅 (mm)		0.2～2.0	0.8～5.0	5.0<		
試験項目		品質規格値				
流下時間 (秒)		45≧	45≧			1 回目 30≧ 2 回目 45≧
粘 度 (mPa・s)				10000≧		
可使時間 (分)				30≦	240≦	
硬化時間 (時間)				16≧	24≧	
保水係数 (%)		30～65	30～65			35～65
硬化収縮率 (%)		3.0≧	3.0≧	0.1≧		3≧
伸び率 (%)					800≦	
接着強さ (N/mm ²)		4≦	4≦	6≦		4.0≦
付着力保持率 (%)				60≦	60≦	
曲げ強度 (N/mm ²)	標準養生時	4≦	4≦			4.0≦
	温冷繰返し後					4.0≦
圧縮強度 (N/mm ²)		使用する構造物の 設計基準強度以上				
吸水率 (%)		15≧	15≧			15≧

の使用目的は、水の浸入や漏水の防止、塩化物イオンの侵入防止、中性化の進行抑制、その他の有害物質の侵入防止および景観・美観の改善等である。したがって、PCM 系ひび割れ注入材に要求される基本的な性能は、ひび割れの微細部への充てん性、硬化収縮が小さいこと、コンクリートとの付着強さ、部材の適切な曲げ・圧縮強さ、防水性および耐久性と考えられる。

表 2.3.1 中の流下時間や粘度は注入材料の流動性に関係する指標で、充てん性に影響を与える。保水係数も充てん性に影響し、保水係数の低い材料はひび割れ内部でコンクリートに水分が取られやすいために充てん性が悪くなり、さらにセメントの水和反応に必要な水分も消失し、強度低下いわゆるドライアウト現象を起こして付着強さの低下の原因にもなる。保水係数の規格値は範囲で定めるよりも、ある性能値以上とすべきで、筆者らの開発目標性能は 50%以上とした。硬化収縮の規格値は制定機関によって試験方法も異なり、3%以下または 0.1%以下と大きく異なる。硬化収縮も大き過ぎると接着界面で付着阻害を起こす原因となるので、出来るだけ少ないことが望ましく、筆者らの開発目標性能は 0.3%以下とした。

伸び率は、ひび割れ幅が変動することを考慮すれば、高いものが望ましいが、一般的な PCM 系ひび割れ注入材はコンクリートと同等な強度を有するように材料設計されているため、伸び率はほとんどない。逆に圧縮強度を無視して伸び率を付与したタイプの柔軟形の無機系ひび割れ注入材が開発研究されている¹⁶⁾。接着強さおよび付着力保持率は最も重要な性能で、接着強さで 4 または 6 N/mm²以上、付着力保持率で 60%以上が必要とされている。圧縮強さは定められている場合と定められていない場合があり、定められているものでも具体的な値ではなく、「使用する構造物の設計基準強度以上」とされている。参考までに筆者らが開発した PCM 系ひび割れ注入材の目標性能を表 2.3.2 に示す。

表 2.3.2 PCM 系ひび割れ注入材の開発目標性能

性能項目	標準形	柔軟形
流動性 or 粘性	J ロートで 15 秒 \geq or 1500mPa \cdot s \geq	12000mPa \cdot s \geq
可使時間 (hr)	0.5 \leq	0.5 \leq
硬化時間 (hr)	16 \geq	—
保水係数	0.5 \leq	—
硬化収縮 (%)	0.3 \geq	—
乾燥収縮 (%)	0.3 \geq	—
曲げ強さ (N/mm ²)	4.0 \leq	—
圧縮強さ (N/mm ²)	25 \leq	—
接着強さ (N/mm ²)	2.0 \leq	2.0 \leq
防水性 (%)	吸水率で 15 \geq	—
耐久性 (%)	付着保持率 60% \leq	SW1000hr
柔軟性 (%)	—	引張伸び率 200 \leq

2.3.2 ポリマーセメント系断面修復材に要求される性能

PCM 系断面修復材に要求される品質規格の例を表 2.3.3 に示す。断面修復材に要求される基本的な性能は、コンクリート下地との付着性が良いこと、乾燥収縮が小さいこと、下地コンクリートの圧縮強度と同等以上の強度を有することである。コンクリートとの付着強さは、標準養生後または湿潤、耐アルカリ試験後、温冷繰り返し試験後等の特殊な養生後の性能として、いずれも 1.5N/mm^2 以上の性能が必要とされている。乾燥収縮率として、下水分野では 0.1% 以下、道路・鉄道の分野では 0.05% 以下の、概ねコンクリートと同等の性能が必要とされている。圧縮強さは、標準的な場合には 24 ま

表 2.3.3 各種公的機関の定める PCM 系断面修復材の品質規格例

分野		土木（道路）	土木（鉄道）	土木（下水）
制定機関		東日本高速道路(株) 中日本高速道路(株) 西日本高速道路(株)	(社)日本鉄道施設協会	(財)下水道業務管理センター
名称 (制定時期)		構造物施工管理要領 (平成 21 年 7 月) ¹⁴⁾	東海道新幹線鉄筋コンクリート構造物 維持管理標準 (平成 21 年 5 月) ¹⁷⁾	下水道コンクリート防食工事 施工・品質管理の手引き(案) (平成 20 年 7 月) ¹⁸⁾
試験項目		品質規格値		
硬化時間 (hr)		$1 \leq$	$1 \leq, 3 \geq$	
厚塗り性			だれ・ずれ・はがれを生じないこと。	
断面修復材の外観			均一でわれ・はがれ・ふくれのないこと	
硬化収縮率 (%)		$0.05 \geq$ 硬化に伴う発熱により 反りかえりがないこと	$0.05 \geq$	$0.1 \geq$ 硬化に伴う発熱により 反りかえりがないこと
熱線膨張係数($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		$2.0 \geq$		
コンクリートとの 付着性 (N/mm^2)	標準		$1.5 \leq$	$1.5 \leq$
	湿潤時	$1.5 \leq$		
	耐アルカリ性試験後	$1.5 \leq$		
	温冷繰り返し試験後	$1.5 \leq$		
塗装塗膜との付着性		$1.0 \leq$	$1.0 \leq$	
曲げ強さ (N/mm^2)	材齢 3 日			$3.0 \leq$
	材齢 28 日			$7.0 \leq$
圧縮強さ (N/mm^2)	材齢 3 日	補修設計で定めた 設計基準強度以上		$25 \leq$
	材齢 28 日		$24 \leq$	$45 \leq$
耐酸性*				重量変化率 $\pm 10\%$ 以内
硫酸浸透深さ*				フェノールフタレイン非呈色深さ 3.0mm 以下

*5%硫酸水溶液に 28 日間浸漬後

たは 25 N/mm² 以上，高強度の場合には 45 N/mm² 以上の性能が必要とされることがあるが，具体的な数値規格ではなく，「補修設計で定めた設計基準強度以上」と定められる場合もある。

PCM 系断面修復材に要求されるその他の付加的な性能として，固化時間（凝結の始発），施工性（厚塗り性），断面修復材の外観，熱線膨張係数，塗装塗膜との付着性，曲げ強さ，耐酸性および硫酸浸透深さ等がある．凝結の始発は可使時間の目安となり，おおよそ凝結の始発の半分が可使時間となる．したがって 1 時間以上の始発は，30 分以上の可使時間を意味する．また始発が長すぎるのも硬化が遅い事を意味するので，何時間以内と，規格値を設ける場合がある．熱線膨張係数はコンクリートが約 $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で，一般的に PCM の方が大きくなるが，その上限は約 2 倍とされている．塗装塗膜との付着強さは，コンクリート下地との付着強さ 1.5N/mm² より少し低めの 1.0N/mm² とされている．また下水構造物のコンクリートの主な劣化要因が硫酸浸漬であるために下水道用の断面修復材には耐酸性が必要とされている．

筆者らが開発した PCM 系断面修復材の目標性能を表 2.3.4 に示す．普通ポルトランドセメントを用いた普通形では硬化時間を 6 時間以内，可使時間を 1 時間以上とし，超速硬セメントを用いた超速硬形では硬化時間を 1 時間以内，可使時間を 0.5 時間以上とした．普通形の曲げおよび圧縮強さは材齢 28 日で，それぞれ 7 および 45N/mm² 以上，超速硬形では圧縮強さのみ材齢 3 時間で 24N/mm² 以上とした．コンクリートとの付着強さおよび塗装塗膜との付着強さは，規格例にもあるように，それぞれ 1.5 および 1N/mm² 以上とした．乾燥収縮率も規格例からきびしい方の 0.05% 以下とした．熱線膨張係数についてはコンクリートと同等とした．筆者らは断面修復材に要求されるこれらの性能の中から，とくにコンクリートとの付着強さに着目して検討を行った．材料面からは普通ポルトランドセメントと超速硬セメントの 2 種類のセメントを，ポリマーとしては一材化形を前提としたので数種類の粉末ポリマーを検討し，施工面からは下地の吸水性，断面修復材の施工厚，施工時の気温および湿度等の影響を調べた．

表 2.3.4 PCM 系断面修復材の開発目標性能

性能項目	標準形 (普通ポルトランドセメント)	超速硬形 (超速硬セメント)
作業性 (mm)	JIS フローで 210 ± 10	
可使時間 (hr)	$1 \leq$	$0.5 \leq$
硬化時間 (hr)	$6 \geq$	$1 \geq$
曲げ強さ (N/mm ²)	$7 \leq$ (28d)	
圧縮強さ (N/mm ²)	$45 \leq$ (28d)	$24 \leq$ (3hr)
コンクリートとの付着強さ (N/mm ²)	$1.5 \leq$ (28d)	
塗装塗膜との付着強さ (N/mm ²)	$1 \leq$ (28d)	
乾燥収縮率 (%)	$0.05 \geq$ (28d)	
熱線膨張係数	コンクリートと同等	

2.3.3 ポリマーセメント系表面被覆材の要求性能

PCM 系表面被覆材に要求される品質規格の例を表 2.3.5 に示す。表面被覆材に要求される基本的な性能は塩化物イオン、水分、炭酸ガスあるいは酸素等のコンクリート構造物にとって有害な物質の侵入に対する遮断性、コンクリートとの付着性および耐久性と考えられる。有害物質のうち何に対する遮断性を優先するかは、コンクリート構造物の劣化原因によって異なり、塩害の場合には塩化物イオン、水分および酸素、すなわち鉄筋の発錆原因となる物質に対する遮断性が、中性化の場合には炭酸ガス、水分および酸素に対する遮断性が、ASR の場合には外部からの水分に対する遮断性とコンクリート内部の水分を外部に逸散させる透湿性が必要となる。いずれの場合も共通して水に対する遮断性すなわち防水性は必要とされる。

塩化物イオンの遮断性としては $1 \sim 5 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2 \cdot \text{日}$ 以下の性能が、水分に対する遮断性としては

表 2.3.5 各種公的機関の定める PCM 系表面被覆材の品質規格例

分野		土木（道路）			
制定機関		東日本高速道路(株) 中日本高速道路(株) 西日本高速道路(株)	首都高速道路(株)	阪神高速道路(株) (ASR：F種)	
				撥水系(塗膜)	防水系
名称 (制定時期)		構造物施工管理要領 (平成21年7月) ¹⁵⁾	コンクリート塗装及びFRP補修標準(案) (平成3年10月) ²⁰⁾	コンクリート構造物の表面 保護工便覧(案)・同解説 (平成21年3月) ²¹⁾	
試験項目		品質規格値			
塗膜の 健全性	標準養生後	○	○		
	促進耐候性試験後	700hr	屋外暴露1年	1500hr	
	温冷繰り返し試験後	10サイクル	15サイクル		
	耐アルカリ性試験後	○	○	Ca(OH) ₂ 飽和水溶液30日間	
	耐水性試験後		○		
	耐汚染性試験後		○		
遮塩性(×10 ⁻³ mg/cm ² ・日)		5≧	1≧		
酸素透過阻止性 (×10 ⁻² mg/cm ² ・日)		5≧			
透湿性(mg/cm ² ・日)		5≧		15≦	5≦
透水性(mg/cm ² ・日)				35≧	12≧
中性化阻止性(mm)		1≧(1ヶ月)	1≧(1ヶ月)		
コンクリート との付着性 (N/mm ²)	標準養生後	1≦	1≦	0.3≦	0.3≦
	促進耐候性試験後	1≦			
	温冷繰り返し試験後	1≦	1≦		
	耐アルカリ性試験後	1≦	1≦		
	耐裏水性試験後		1≦		
ひび割れ 追従性	標準養生後(常温時)	0.4mm≦	2%≦	0.7mm≦	
	標準養生後(低温時)	0.2mm≦			
	促進耐候	0.2mm≦			

12～35mg/cm²・日以下の性能が、炭酸ガスに対する遮断性として中性化促進試験で 1mm 以下の性能が、酸素の遮断性として 5×10⁻²mg/cm²・日以下の性能が設けられている。水蒸気に対しては前述したようにコンクリート内部の水分を外部に逸散させるという意味で 15 または 5 mg/cm²・日以上という性能が設けられたものと、逆に水分の遮断性と同等に見なして 5 mg/cm²・日以下という性能が設けられたものがある。コンクリートとの付着強さは、劣化原因にかかわらず共通して要求される性能で、標準的に 1.0～1.5N/mm² 以上の性能が必要とされる。塗膜の耐久性についてはサンシャインカーボンアーク方式による 700 時間、キセノンランプ方式による 1500 時間の促進耐候性試験や 1 年間の屋外曝露試験が設けられている。促進耐候性試験以外に塗膜の耐久性を評価する促進試験として温冷繰返し試験、耐アルカリ性試験、耐水性試験、耐汚染性試験等がある。PCM 系表面被覆材に要求されるその他の付加的な性能としてひび割れ追従性がある。ひび割れ追従性は伸び率と伸び量での規格値があり、伸び量では標準養生後の常温で 0.4mm 以上の性能が必要とされる。

筆者らが開発した PCM 系表面被覆材の目標性能を、補修目的ごとに表 2.3.6 に示す。遮塩性および酸素透過阻止性は塩害抑制の場合のみに設け、それぞれ 5×10⁻³ mg/cm²・日以下および 5×10⁻² mg/cm²・日以下とした。防水性については、塩害抑制の場合を最もきびしく 10 mg/cm²・日以下とし、ASR 抑制の場合は防水性よりも透湿性の 30 mg/cm²・日以上を重視し、従って防水性は中性化抑制の場合と同レベルの 35 mg/cm²・日以下とした。ポリマーとして柔軟形ポリマーディスパージョンを使用することを前提としたので、いずれの劣化原因に対してもひび割れ追従性の目標性能を 0.4 または 0.7mm 以上で設けた。また柔軟形ポリマーディスパージョンを使用するために、付着強さは PCM 自体の引張強さで決まる低い値とならざるをえなかった。ASR に対しては後述するようにシラン系撥水材との複合表面処理工法としたので、表面被覆材単体ではなくシラン系撥水材との複合で評価する必要があった。

表 2.3.6 PCM 系表面被覆材の開発目標性能

性能項目		補修目的の分類		
		塩害抑制	ASR 抑制	中性化抑制
有害物質 の遮断性	遮塩性 (mg/cm ² ・日)	5×10 ⁻³ ≥	—	—
	防水性 (mg/cm ² ・日)	10≥	35≥	35≥
	中性化阻止性 (mm)	—	—	1≥
	酸素透過阻止性 (mg/cm ² ・日)	5×10 ⁻² ≥	—	—
水蒸気透過性 (mg/cm ² ・日)		—	30≤	—
コンクリートとの付着性 (N/mm ²)		0.5≤	0.3≤	0.5≤
ひび割れ追従性 (mm)		0.4≤	0.7≤	0.4≤
耐アルカリ性		Ca(OH) ₂ 飽和水溶液 30 日間		
促進耐候性		サンシャインカーボンアーク方式 300hr		

2.4 本章のまとめ

セメント混和用ポリマーには液体の水性ポリマーディスパーションと粉体の再乳化形粉末樹脂の2種類があり、一般的な使用量はセメントに対して固形分換算で5～15wt%のポリマーが混和される。わが国では水性ポリマーディスパーションとしてPAE系、EVA系およびSBR系の3種類が、粉末ポリマーとしてはPAE系、EVA系およびVAVeoVa系およびそれらの混合系が使用されている。

PCMにおけるポリマーの作用機構については、H. E. Schwiete, 大濱, H. B. Wagner および K. P. Grosskurth らによって、セメントの水和反応と同時にポリマーフィルムが形成が進行する、いわゆる「co-matrix 相」の形成概念が提唱されており、さらに坂井らによって、脆性的なセメントマトリックス中に柔軟性のポリマー粒子が単独で分散した粒子分散機構が補足され、またPCMの表面およびコンクリート等との界面に、選択的にポリマーフィルム層を形成することが報告されている。

PCM系補修材には、ひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材があり、代表的な公的機関が定める性能規格の例を示し、筆者らの開発したPCM系補修材の目標性能をまとめた。PCM系ひび割れ注入材に要求される基本的な性能は、ひび割れの微細部への充てん性、硬化収縮が小さいこと、コンクリートとの付着強さ、部材の適切な曲げ・圧縮強さ、防水性および耐久性があることである。PCM系断面修復材に要求される基本的な性能は、コンクリート下地との付着性が良いこと、乾燥収縮が小さいこと、下地コンクリートの圧縮強度と同等以上の強度を有することである。PCM系表面被覆材に要求される基本的な性能は、塩化物イオン、水分、炭酸ガスあるいは酸素等のコンクリート構造物にとって有害な物質の侵入に対する遮断性、コンクリートとの付着性および耐久性があることである。

塩害抑制および中性化抑制の場合は概ね上述したような要求性能でよいがASR抑制の場合は使用目的で要求性能が異なる。すなわち外部からの水分供給を完全に遮断する場合には遮水形の、逆にコンクリート内部の水分を外部に逸散させる場合には撥水形の要求性能となる。遮水形と撥水形では水蒸気透過性に対する要求性能が全く異なり、遮水形では特定の規格値以下の性能が要求され、一方、撥水形では特定の規格値以上の性能が要求される。筆者らはASR抑制には撥水形が有効と考える。

【第2章の参考文献】

- 1) 大濱嘉彦：(株)建築技術：よくわかる「ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート」の基本と応用”，p.13（2007.7）
- 2) Cresson, L. : Improved manufacture of rubber road-acing, rubber-flooring, rubber-tiling or other rubber-lining, British Patent 191474（1923.1）
- 3) 日経コンストラクション：波の上大橋下部改良工事（沖縄県）”，pp.65-67（2002.9）
- 4) Schwiete, H. E., Ludwig, U., and Aachen, G.S. : The Influence of Plastic Dispersion on the Properties of Cement Mortars, Betonstein Zeitung, 35(1), pp.7-16（1969）
- 5) Ohama, Y. : Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars-Properties and Process Technology, Noyes Publication, pp.12-15（1995）
- 6) Wagner, H. B., and Grenley, D. G. : Journal of Applied Polymer Science, 22(3), pp.821-822（1978.3）

- 7) Grosskurth. K. P. : Specialty Cements with Advanced Properties, 179, Materials Research Society Symposium Proceedings, pp.273-281 (1991)
- 8) 小菅啓一, 真下昌章, 坂井悦郎 : ポリマーセメントの水和と微細組織, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.74-79 (1991)
- 9) 坂井悦郎, 小菅啓一, 真下昌章, 杉田淳 : ポリマーセメントの微細機構と複合化機構, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.168-173 (1992)
- 10) 坂井悦郎, 高木聡史, 真下昌章, 杉田淳 : ポリマーセメントの複合化機構”, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.70-75 (1993)
- 11) Y.Ohama : Polymer-Modified Mortars and Concretes, Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science and Technology, Chapter 7, pp.341-342 (1984)
- 12) Wagner. H. B., et al. : Interphase Effect in Polymer-Modified Hydraulic Cements, Journal of Applied Polymer Science, Vol.22, No.3, pp.813-822 (1978)
- 13) Chandra. S., et al. : Interaction between Calcium Hydroxide and Styrene-Methacrylate Polymer Dispersion, Proceedings of the Third International Congress on Polymers in Concrete, Vol.1, pp.141-146 (1982)
- 14) 東日本, 中日本, 西日本高速道路(株):構造物施工管理要領 (2010.7)
- 15) 国土交通省, 建設省総合技術開発プロジェクト : コンクリートの耐久性向上技術 (1989.5)
- 16) 日本建築仕上材工業会, NSKS-0003 : 補修用注入ポリマーセメントスラリー (2006)
- 17) 嶋谷宏文, 若杉三紀夫, 城英明, 神本英喜, 大塚秀樹, 有本義晴, 大崎敬一 : 無機系弾性注入材の物性について, 大阪セメント技報 No.55, pp.43-50 (1988)
- 18) (社)日本鉄道施設協会 : 東海道新幹線鉄筋コンクリート構造物 維持管理標準 (2009.5)
- 19) (財)下水道業務管理センター: 下水道コンクリート防食工事施工・品質管理の手引き (案) (2008.7)
- 20) 首都高速道路(株) : コンクリート塗装及びFRP補修規準 (案) (1991.10)
- 21) 阪神高速道路(株) : コンクリート構造物の表面保護工便覧 (案)・同解説 (1989.3)

第3章 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発

3.1 はじめに

ひび割れ注入材には図 1.1.1 に示したように、有機系と無機系の材料があり、有機系ではエポキシ樹脂系¹⁾やアクリル樹脂系^{2) 3)}に関する研究報告があり、微細なひび割れに注入性がよい、接着強度が高い、硬化が早いなどの特長があるが、逆に材料コストが高い、熱線膨張係数がコンクリートの2～3倍と大きい、あるいは湿潤したひび割れ部では接着しにくいなどの短所もある。

無機系ひび割れ注入材には、セメント系とポリマーセメント系の材料があり、コンクリートと同質な材料で、湿潤したひび割れ部にも接着するという特徴を有するが、逆に微細なひび割れには注入しにくい、注入深さが浅い、接着強度が低いなどの問題点があった。ところがセメントの粉砕技術および分級技術の向上に伴い、超微粒子セメントと呼ばれる粒径が非常に細かいセメントの製造が可能となり、この超微粒子セメントと流動化剤や保水剤等の化学混和剤およびポリマーディスパージョンを組み合わせることによって、微細なひび割れに対する注入性および接着性に優れたポリマー超微粒子セメント系（超微粒子 PCM 系と略記）ひび割れ注入材の開発が可能となった^{4) 5) 6)}。

写真 3.1.1 に普通セメントと超微粒子セメントの電子顕微鏡写真を示す。普通セメントの平均粒径は20～30 μm 、超微粒子セメントは3～4 μm なので約1/7の細かさである。超微粒子セメントはその細かさのため水和活性が高く⁷⁾、ひび割れ注入材への適用に際しては超微粒子セメントと同程度に微粉砕された高炉スラグの微粉を混和することにより、凝結時間を調整した。超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材は、PC 桁グラウト不良部の補修^{8) 9)}、基礎杭ひび割れ部への注入¹⁰⁾、鋼板接着補強工法用の充てん材としての検討¹¹⁾が行われ、様々な用途への展開が期待される。

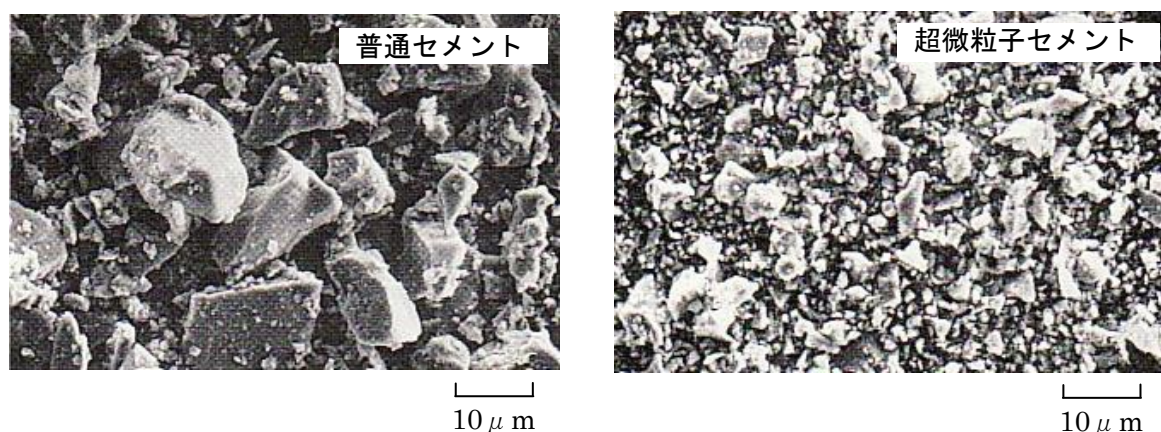


写真 3.1.1 普通セメントおよび超微粒子セメントの電子顕微鏡写真

ひび割れ注入材は粘度によって、低粘度（1,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下）、中粘度（1,000～10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）および高粘度（10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上）の3種類に分類される。本章では、まず中粘度形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の基礎物性試験結果^{6) 12)}を示し、次に高粘度形の超微粒子 PCM 系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材との性能比較試験結果¹³⁾を示し、最後にひび割れ追従性を付与した柔軟形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材も開発したので、その基礎物性試験結果¹⁴⁾を併せて示す。

3.2 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の基礎物性

3.2.1 試験目的

超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材は、ブレン比表面積が約 $10,000\text{cm}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $3\sim 4\mu\text{m}$ に高微粉碎および分級された超微粒子セメントを主材とする粉末と SBR 系ポリマーディスパージョンおよび水を混練して得られる。したがって、従来のセメント系および PCM 系ひび割れ注入材に比べて、微細なひび割れへの充填性や接着強度が向上していることが期待される。本試験は超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の流動性、保水性、硬化時間、硬化収縮、乾燥収縮、曲げおよび圧縮強さ、接着強さおよび注入性等の基礎物性の把握を目的に実施した。

3.2.2 試験方法

1) 使用材料

超微粒子セメントの粒子径は普通セメントの粒子径の約 $1/10$ で、ひび割れ幅 0.05mm の微細なひび割れにも注入可能となる。流動化剤としてメラミン系高性能減水剤を $0.4\sim 2.0\%$ の範囲で、保水剤としてメチルセルローズ系増粘剤を $0.4\sim 2.0\%$ の範囲で、硬化促進剤として亜硝酸塩系混和剤を $0.4\sim 2.0\%$ の範囲で混和した。超微粒子セメント系粉体の化学成分、比重およびブレン比表面積を表 3.2.1 に、超微粒子セメントの粒度分布測定結果を図 3.2.1 に、また SBR 系ポリマーディスパージョンの性質を表 3.2.2 に示す。試験に供した超微粒子セメント系ひび割れ注入材の配合を表 3.2.3 に示す。ポリマー/セメント比 (P/C) は 9% で固定し、水/セメント比 (W/C) は $0.45\sim 0.70$ の範囲で、試料の配合を行った。

表 3.2.1 超微粒子セメント系粉体の化学成分、比重およびブレン比表面積

化学成分 (%)							比重	ブレン比表面積 (cm^2/g)
Ig. loss	insol	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3		
1.2	0.8	27.5	10.1	1.4	49.2	2.1	2.99	10,100

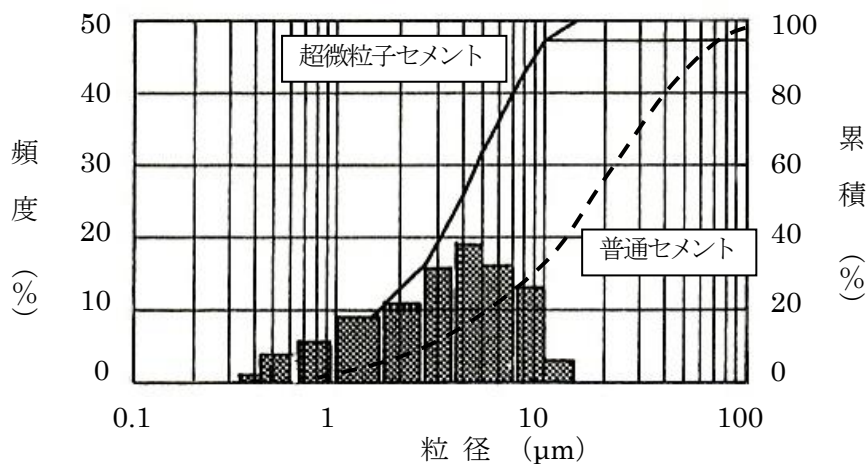


図 3.2.1 超微粒子セメントの粒度分布測定結果

表 3.2.2 ポリマーディスパーションの性質

種類	外観	固形分	比重	pH	粘度
SBR 系	乳白色液体	45.1%	1.0	9.5	300mPa・s

表 3.2.3 超微粒子 PCM 系注入材の配合

重量配合			配合比	
粉体	ポリマーディ スパーション	水	P/C	W/C
1	0.2	0.34～0.59	0.09	0.45～0.70

2) 流動性

土木学会基準の PC グラウト試験方法のコンシステンシー試験方法に従って、図 3.2.2 に示す J ロートを用いて混練直後と 60 分後の流下時間を測定した。60 分後の試料は混練直後から密封状態で静置し、測定直前に手練りで 10 秒間攪拌して測定に供した。

3) 保水性

日本建築仕上材工業会の「補修用注入ポリマーセメントスラリー」の 4.5 保水性試験に従って、図 3.2.3 に示すように、ガラス板上にろ紙を置き、その中心部に内径 5cm、高さ 1cm のリング型枠を設置し、試料を充填した後、ガラス板を載せて試料をはさみ、上下を逆にして静置した。60 分後、ろ紙ににじみ出た水分の長径と短径を測定し、その平均値 D (mm) から下式によって保水係数を算出した。

$$\text{保水係数} = D/50$$

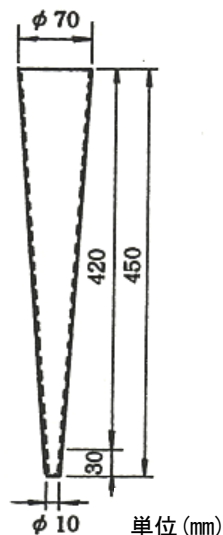


図 3.2.2 J ロート

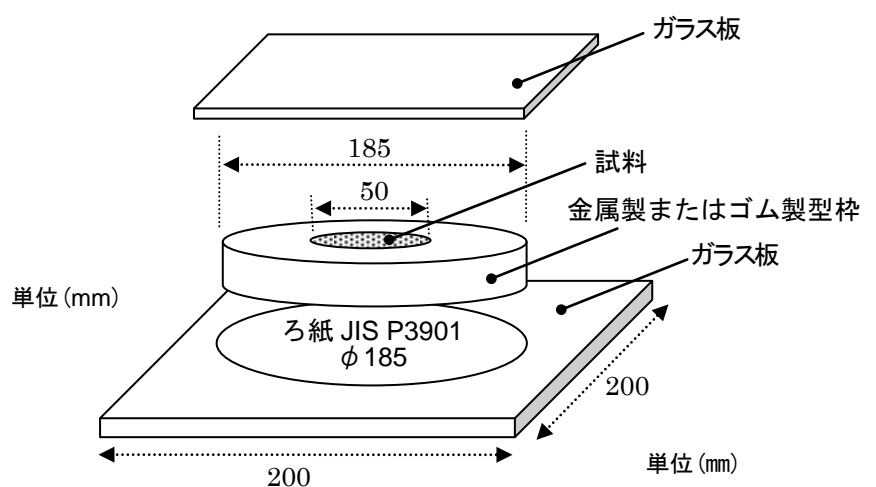


図 3.2.3 透水係数の測定装置

4) 硬化時間

JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) の 8.凝結試験に準じて自動凝結試験機を用いて硬化時間を測定した。

5) 硬化収縮

JIS A 6024 (建築補修用注入エポキシ樹脂) の 5.5 硬化収縮にしたがって、図 3.2.4 に示す型枠に試料を充填した後、温度 20℃、相対湿度 100%RH および 85% RH の気中で 7 日間養生し、長辺方向の型枠寸法と試料寸法の差から硬化収縮率を算出した。

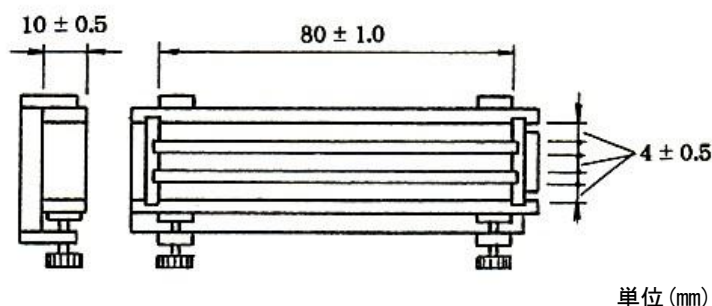


図 3.2.4 硬化収縮率測定用の型枠

6) 乾燥収縮

JIS A 1129-1(モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法：コンパレータ方法) に準じて測定した。供試体寸法は $4 \times 4 \times 16$ cm とし、打設後 24 時間で脱型し、基長を測定した後、温度 20℃、相対湿度 85%RH の気中で静置して、材齢 3, 7, 14, 28, 56 および 91 日で乾燥収縮率を測定した。

7) 曲げおよび圧縮強さ

JIS A 1171(ポリマーセメントモルタルの試験方法) にしたがって供試体を作製および養生し、材齢 3, 7 および 28 日で曲げおよび圧縮強さを測定した。

8) 接着強さ

JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) の 10.4 供試体の作り方に準じて、寸法 $4 \times 4 \times 8$ cm のセメントモルタル被着体を作製し、温度 20℃の水中で 28 日間養生した後、温度 20℃、相対湿度 60%RH の気中で 7 日間養生した。その後、以下の 3 通りの条件で被着体の含水率を調整した。

- A (湿潤過多)：温度 20℃の水中に 24 時間浸せきし、その後、温度 20℃、相対湿度 85%RH の気中にて湿った布で被着体を包み、水分の逸散を妨げた。
- B (標準状態)：温度 20℃の水中に 1 時間浸せきし、その後、温度 20℃、相対湿度 60%RH の気中で乾燥させた。
- C (乾燥過多)：温度 35℃の気中で 24 時間静置し、その後、温度 20℃、相対湿度 60%RH の気中で 6 時間静置した。

接着面をサンディングし異物を取り除き、図 3.2.5 に示すように接着層の厚さを 0.5～3.0mm とするためのスペーサーをはさみ、試料が流出しないように粘着テープでシールした後、スペーサーを取り除き、超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を充填した。所定の材齢まで密封状態で養生し、JIS A 6024 (建築補修用注入エポキシ樹脂) の 5.4 接着強さに規定される図 3.2.6 に示す載荷方法で変形速度 1.5mm/min で載荷して接着強さを測定した。

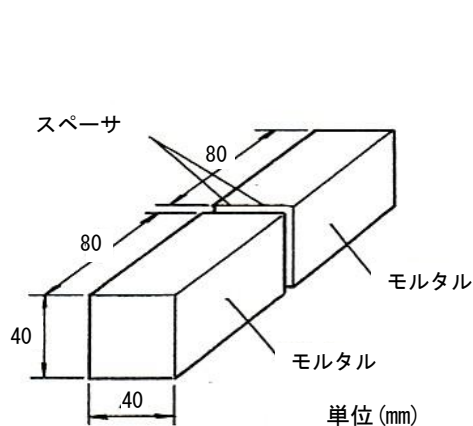


図 3.2.5 接着強さ試験体

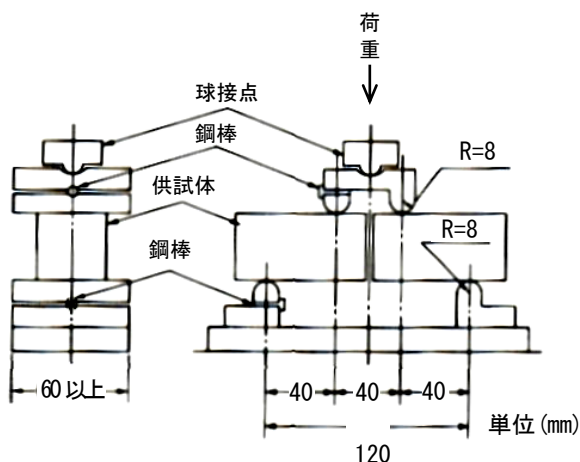


図 3.2.6 接着強さ試験の載荷方法

9) 注入性

表 3.2.4 に示す配合のコンクリートを用いて、直径 15cm 高さ 30cm の円柱供試体を作製し、温度 20℃ の水中で 28 日間養生した後、割裂試験によりひび割れを導入し、温度 20℃ 相対湿度 60%RH の気中で 7 日間養生して、ひび割れ試験体¹⁵⁾とした。写真 3.2.1 および図 3.2.7 に示す低压注入用のゴム製注入プレートをエポキシ樹脂系接着剤で取り付け、底面のひび割れの中心部に 1mm² の隙間を設け、他のひび割れ部を止水セメントでシールした。超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を低压 (0.1N/mm²) 注入工法で注入した後、温度 20℃、相対湿度 60%RH の気中で 3 日間養生し、コンクリートカッターで切断して注入材の充填状況を調べた。



写真 3.2.1 注入プレート

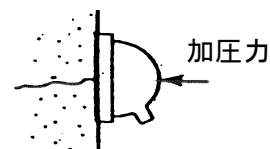


図 3.2.7 注入プレートの断面

表 3.2.4 注入性試験に用いたコンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					フレッシュコンクリートの性質	
		C	W	S	G	混和剤	スランプ (cm)	空気量
50	42.2	360	180	760	1040	2.67	8.0	1.8

3.2.3 試験結果および考察

1) 流動性

超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の W/C と J ロート流下時間の関係を図 3.2.8 に、流動化剤の添加率と J ロート流下時間の関係を図 3.2.9 に、温度と J ロート流下時間の関係を図 3.2.10 に示す。W/C = 0.45 以下では流動性が著しく低下するのに対して、W/C = 0.50 以上ではあまり代わらないことが確認された。また流動化剤の添加率が増すと流動性は大きくなるが、0.8 以上では、あまり変わらなくなることが確認された。温度 20℃ では 60 分後でも流動性の低下がみられなかったが、温度 5℃ および 35℃ では 60 分後に少し流動性の低下がみられた。5℃ の低温時には保水剤の溶解度が高くなり、経過時間とともに、その増粘作用によって粘度が高くなるためと考えられ、一方、35℃ の高温時にはセメントの水和反応とポリマーディスパージョンの成膜作用が促進されたためと考えられる。

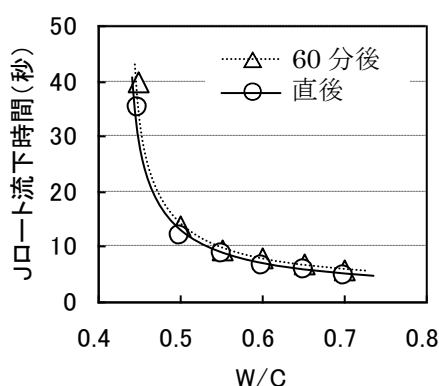


図 3.2.8 W/Cと流動性の関係

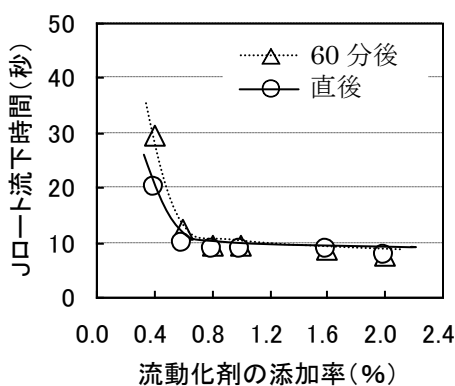


図 3.2.9 流動化剤の添加率と流動性の関係

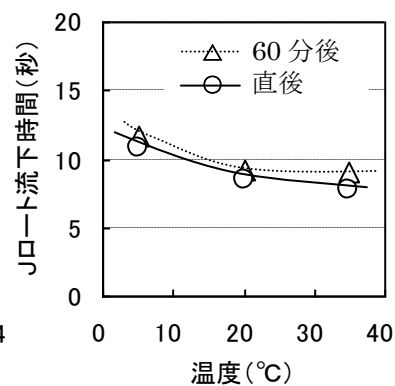


図 3.2.10 温度と流動性の関係

2) 保水性

W/C = 0.55, 流動化剤の添加率 1.0%での保水剤の添加率と保水係数の関係を図 3.2.11 に示す. 保水係数 1 は, ろ紙に全く吸収されない状況を, 保水係数 0.5 は直径 50mm の型枠中の試料から, ろ紙に水が吸われて, 倍の直径 100mm に広がった状況を意味する. 保水剤は 0.1~0.2%の微量混入でも, 無混入の保水係数 0.52 に対して 0.7 以上の保水係数に改善された. 流動化剤 1.0%, 保水剤 0.2%でのW/Cと保水係数の関係を図 3.2.12 に示す. W/C = 0.50~0.60 では, ほとんど保水性は変わらないが, W/C = 0.70 では少し低下する傾向がみられた.

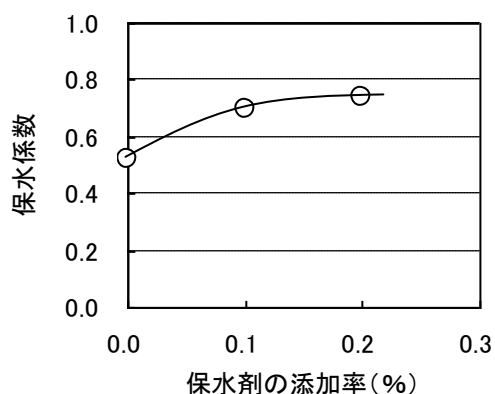


図 3.2.11 保水剤の添加率と保水係数の関係

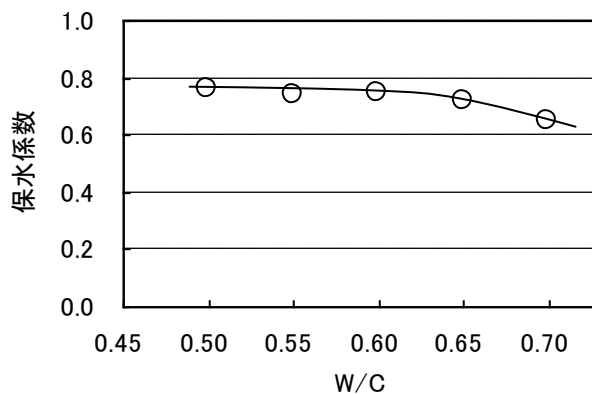


図 3.2.12 W/Cと保水係数の関係

3) 硬化時間

流動化剤および硬化促進剤の添加率を変えて行った超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の凝結試験結果を表 3.2.5 に示す. 混和剤 A は塩化物系の, 混和剤 B は亜硝酸塩系の硬化促進剤であり, 混和剤 A 0.1%と混和剤 B 1.2%の硬化時間がほぼ同等であった. 混和剤 A の硬化促進効果は大きい, コンクリート中に塩化物イオンを導入することになるので, 鉄筋コンクリートへの使用は好ましくなくなる. 一方, 流動化剤は遅延作用を有するので, その添加量を減らすことができれば硬化促進を図ることができる. しかし, 流動化剤の添加量は流動性に大きく影響するために極端に減らすことは好ましくなく, 両者の性能を考慮して添加量を決める必要がある.

表 3.2.5 超微粒子 PCM セメント系ひび割れ注入材の凝結試験結果

流動化剤 (%)	混和剤 A (%)	混和剤 B (%)	W/C	J ート流下 時間(s)	凝結時間 (hr:min)	
					始発	終結
1.0	—	—	0.50	13	12:10	15:00
1.0	0.1	—	0.50	14	9:30	12:20
1.0	0.2	—	0.50	12	9:20	10:40
1.0	0.3	—	0.50	13	9:30	10:20
1.0	—	1.2	0.50	13	9:50	12:50
1.5	—	—	0.50	12	14:40	17:30
2.0	0.5	—	0.50	14	14:10	17:10
2.0	1.0	—	0.50	12	10:20	16:10
2.0	—	1.2	0.50	14	13:20	16:20

4) 硬化収縮

超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の材齢 7 日における硬化収縮率は、 $W/C=0.50\sim0.60$ の範囲で $0.22\sim0.24\%$ であった。写真 3.2.2 に、 $W/C=0.55$ で作製し、温度 20°C 、相対湿度 85% RH および 100% RH の気中に静置された供試体の外観の違いを示す。 $W/C=0.50\sim0.60$ の範囲では W/C の影響は少なく、むしろ養生環境の湿度の影響が大きく、湿度が低くなるほど硬化収縮は大きくなる傾向がみられた。

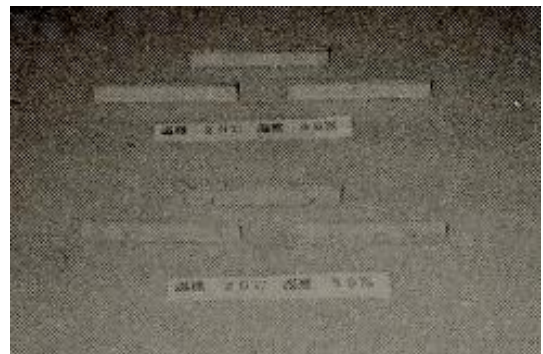


写真 3.2.2 養生湿度が供試体の外観に与える影響

5) 乾燥収縮

W/C と乾燥収縮率の関係を図 3.2.13 に示す。材齢 7 日では $W/C=0.55$ から 0.60 にかけて、ほとんど変わらないが、材齢 28 日になると $W/C=0.50$ から 0.60 にかけてほぼ直線的に乾燥収縮が大きくなる傾向がみられた。また W/C 別の材齢と乾燥収縮率の関係を図 3.2.14 に示す。乾燥収縮は材齢 7 日までの間に材齢 91 日の約 8 割を発現し、材齢 14 日では約 9 割を発現していた。本注入材の乾燥収縮率は、材齢 28 日で $W/C=0.50\sim0.60$ の範囲で $0.23\sim0.26\%$ で、コンクリートの $0.02\sim0.08\%$ やモルタルの $0.04\sim0.15\%$ に比べると大きな値を示した。

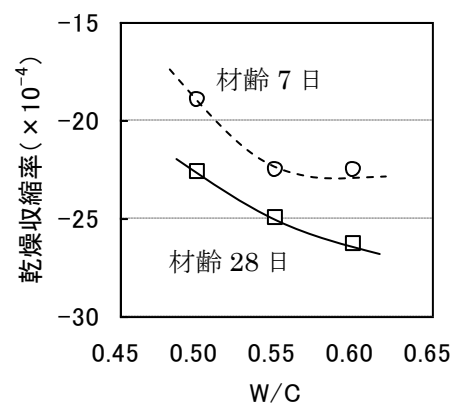


図 3.2.13 W/C と乾燥収縮率の関係

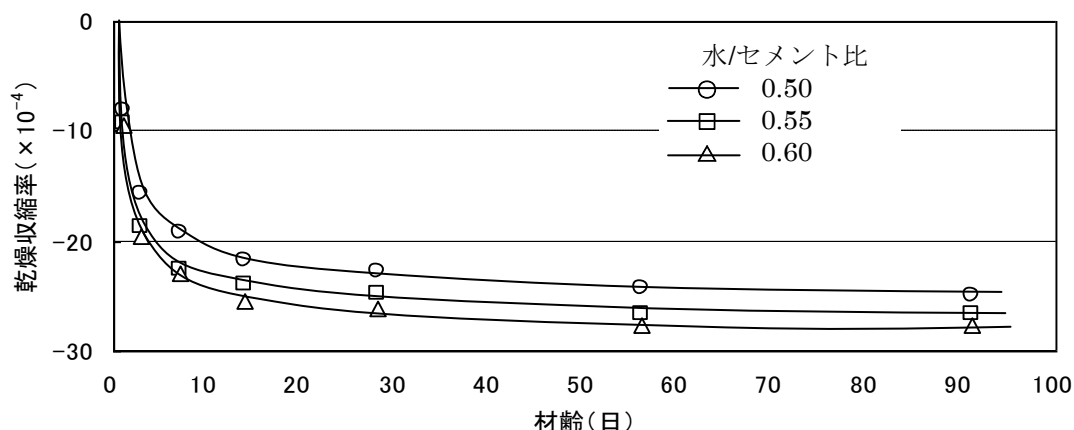


図 3.2.14 水/セメント比ごとの材齢と乾燥収縮率の関係

6) 曲げおよび圧縮強さ

超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の W/C と曲げおよび圧縮強さとの関係を図 3.2.15 および図 3.2.16 に示す。曲げおよび圧縮強さのいずれも材齢 3～28 日の間では、材齢とともに増加し、W/C=0.5～0.6 の間では W/C の増加にともなって、ほぼ直線的に低下する傾向が確認された。若材齢での曲げ強さは、W/C=0.55 から 0.6 にかけて急激に低下する傾向がみられた。W/C=0.55 で材齢 28 日における曲げ強さは 6.2N/mm²、圧縮強さは 39N/mm²であった。

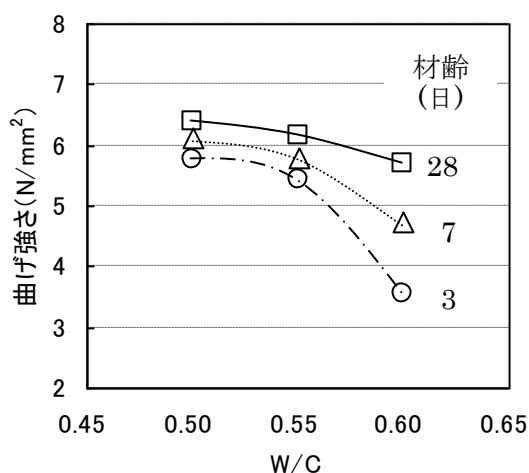


図 3.2.15 W/Cと曲げ強さの関係

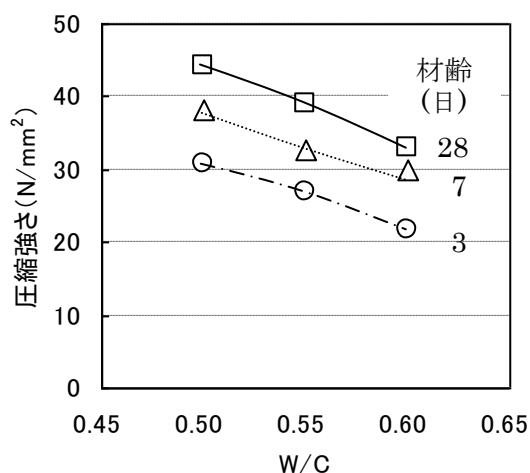


図 3.2.16 W/Cと圧縮強さの関係

7) 接着強さ

標準状態 (B) の含水率のモルタル供試体で測定した超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の W/C と接着強さの関係を図 3.2.17 に、ひび割れ幅を変えた場合の接着強さ試験結果を表 3.2.6 に示す。モルタル供試体の含水状態を調整した場合の接着強さ試験結果を表 3.2.7 に示す。W/C=0.5～0.6 の範囲では W/C が増すにつれて接着強さは低下する傾向があり、W/C=0.65 では W/C=0.6 とほぼ同等であった。保水性試験結果から W/C=0.5～0.6 の範囲では保水性が高く、この範囲内では W/C が増す

につれて注入材そのものの強度が低下し、接着強さも小さくなったものと考えられる。しかし $W/C=0.65$ では保水性が低くなっているためモルタル供試体側へ水分が取られ、注入材中の実質的な W/C が小さくなり $W/C=0.6$ の接着強さとあまり変わらなくなったものと推察される。

一方、接着層の厚さが $0.5\sim 3\text{mm}$ の範囲では接着強さはほとんど変わらず、むしろ接着強さはモルタル供試体の含水状態によって大きく異なり、モルタル供試体にある程度の水分が含まれている時に最も高い接着強さを発現することが確認された。

モルタル供試体が乾燥過多 (C) の状態にある時には注入材中の水分がモルタル供試体側に取りられてドライアウトしたために接着強さが低くなり、また湿潤過多 (A) の状態にある時も、スウェットアウトして注入材の強度発現が損なわれたものと推測される。

8) ひび割れ注入性

$W/C=0.55$ および 0.45 の注入材のひび割れ充填性試験結果を写真 3.2.3 に示す。 $W/C=0.55$ では、ひび割れ幅 $0.05\sim 0.3\text{mm}$ に対して約 30cm 深さまで、 $W/C=0.45$ では、ひび割れ幅 $0.05\sim 0.2\text{mm}$ に対して約 16cm 深さまで注入されていた。

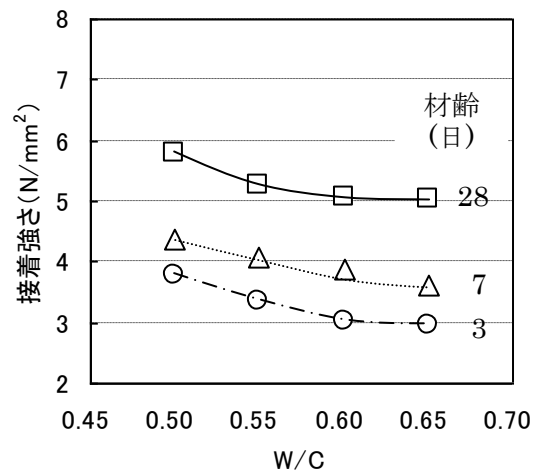


図 3.2.17 W/C と接着強さの関係

表 3.2.6 接着層の厚さごとの接着強さ試験結果

接着層の厚さ(mm)	注入材のW/C	接着強さ (N/mm²)			
		1	2	3	平均
0.5	0.65	3.94	2.99	3.73	3.55
1.5		3.65	4.22	3.73	3.87
3.0		2.91	3.89	3.94	3.58

表 3.2.7 供試体の含水状態ごとの接着強さ試験結果

供試体の含水状態	注入材のW/C	接着強さ (N/mm²)			
		1	2	3	平均
A 湿潤過多	0.55	2.56	2.58	2.73	2.62
B 標準状態		5.60	4.38	5.88	5.29
C 乾燥過多		3.30	2.83	2.43	2.88

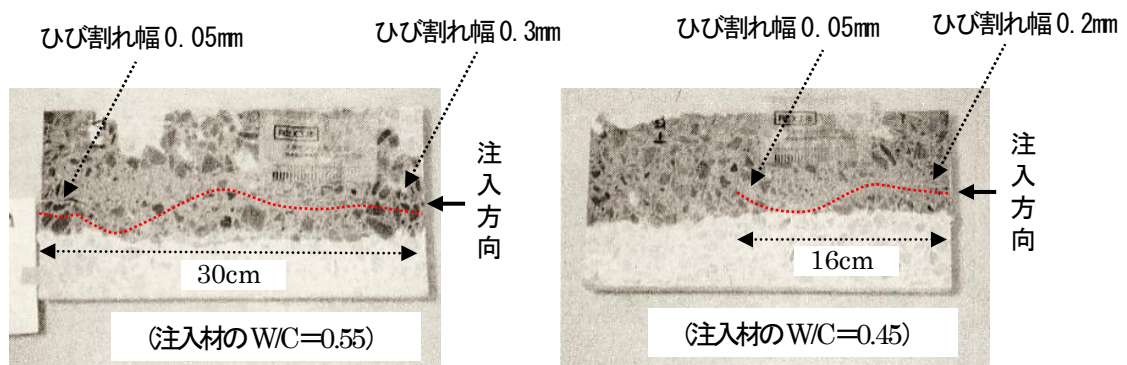


写真 3.2.3 注入性試験結果

3.3 高粘度形ポリマー超微粒子セメント系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材との性能比較

3.3.1 試験目的

超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材はひび割れ注入以外にも、例えば建築物の外壁タイルの浮き注入にも使用される場合があり、このような浮き注入に使用される場合には、ひび割れ注入時の要求性能と異なり、浮き注入箇所でダレ落ちない高粘性が必要とされる。このような性質は前項で検討した保水剤のうち、メチルセルローズ系の増粘剤を多量に添加することによって付与され、粘度が高くなると同時に保水性も向上するが、一方、過剰に存在するとセメントの水和反応を阻害し、凝結遅延や強度低下を引き起こす原因となるので、添加量には注意を要する。

ここでは、中粘度形の超微粒子 PCM 系（中粘度形 PCM 系と略記）ひび割れ注入材の性能を、高粘度形の超微粒子 PCM 系（高粘度形 PCM 系と略記）ひび割れ注入材およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材と比較検討した。これらの超微粒子 PCM 系は、エポキシ樹脂系ひび割れ注入材と同様に、0.1mm までの微細なひび割れに注入可能なことを特徴とするので、本実験では微細部への注入特性やひび割れ幅が接着強さに与える影響、さらにはその時の乾燥や湿潤等の養生条件が接着強さに与える影響、また過酷な温冷繰り返し養生が接着強さに与える影響等について検討を行った。

3.3.2 試験方法

1) 使用材料

本実験には、中粘度形 PCM 系と高粘度形 PCM 系の 2 種類の無機系ひび割れ注入材および有機系として市販の一般的なエポキシ樹脂系ひび割れ注入材（JIS A 6024）1 種類を使用した。使用した材料の概要を表 3.3.1 に示す。

表 3.3.1 使用したひび割れ注入材の種類と配合比

種類	配合比
中粘度形 PCM 系	粉体：ポリマーディスパージョン＝100：74 (ポリマー/セメント比＝0.12, 水/セメント比＝0.615)
高粘度形 PCM 系	粉体：ポリマーディスパージョン＝100：74 (ポリマー/セメント比＝0.09, 水/セメント比＝0.63)
エポキシ樹脂系	主剤：硬化剤＝100：50 (主剤＝エポキシ樹脂, 硬化剤＝変性ポリアミドアミン)

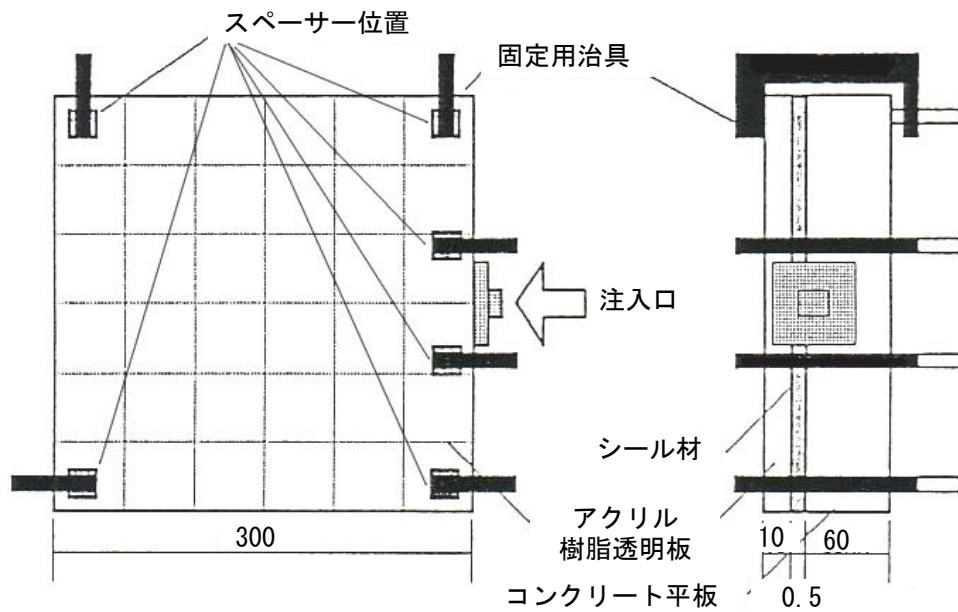
2) 粘度と流動性

ひび割れ注入材の粘度を、JIS K 6833 に準じて、回転式 B 型粘度計を用いて、混練直後と 60 分後に測定した。チクソトロピックインデックス (TI 値) を求めるために、試料の粘度に応じたローターを選び、回転速度 2rpm および 20rpm で粘度を測定した。TI 値は下式によって算出した。ポリマー超微粒子セメント系注入材については、土木学会基準の PC グラウト試験方法のコンシステンシー試験方法に準じて、JA ロートを用いて混練直後と 60 分後の流下時間および日本建築仕上材工業会の「補修用注入ポリマーセメントスラリー」(NSK-003) の 4.5 に準拠して保水係数も測定した。

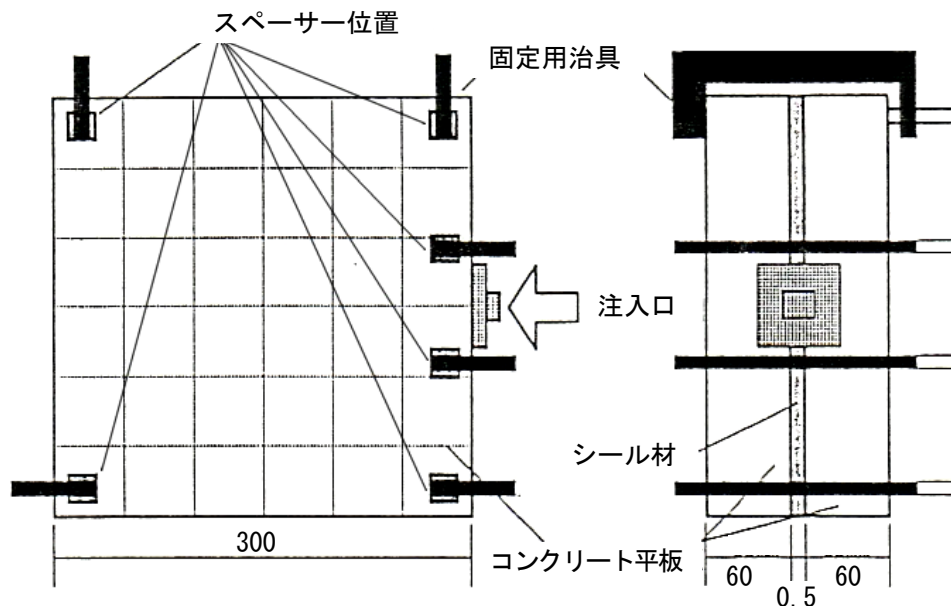
$$\text{チクソトロピックインデックス (TI 値)} = (\text{2rpm での粘度}) / (\text{20rpm での粘度})$$

3) 注入性

300×300×60mm コンクリート平板と 300×300×10mm アクリル樹脂透明板を用いて、図 3.3.1 に示す 2 通りの試験体を作製した。コンクリート平板はサンドペーパーで表面をかるく研磨し、注入間隙は、スペーサーで 0.5mm に調整し、ひび割れ注入材は自動式低圧注入工法で注入した。注入量は 30cc とし、各ひび割れ注入材の比重から換算した重量を計り取り、注入量とした。注入時には試験体を立てて設置し、注入口を側面にする形で注入した。アクリル透明板/コンクリート平板の試験体につ



(アクリル透明板/コンクリート平板)



(コンクリート平板/コンクリート平板)

単位 (mm)

図 3.3.1 注入性試験体

いては、注入開始時から終了までビデオにて撮影し、注入状況を記録した。一方、コンクリート平板/コンクリート平板の試験体については、注入開始から 1 時間後にコンクリート平板を引き剥がし、ひび割れ注入材の充填状況を記録した。

4) 曲げ・圧縮強さ

ひび割れ注入材自体の硬化体を作製して、曲げおよび圧縮強さを測定した。中粘度形および高粘度形 PCM 系については、JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて、エポキシ樹脂系については、JIS K 7208（圧縮強さ）、JIS K 7203（曲げ強さ）に準じて行った。

5) 引張接着強さ

300×300×60mm コンクリート平板と 300×300×10mm モルタル板を用いて、図 3.3.2 に示す試験体を作製した。コンクリート平板とモルタル板の注入側の表面はサンドペーパーでかるく研磨し、注入間隙はスペーサーで 0.1, 0.5 および 1.0mm の 3 通りの注入厚さに調整し、ひび割れ注入材は自動式低圧注入工法で注入した。試験体は各ひび割れ注入材につき乾燥養生用と湿空養生用の 2 体を作製し、乾燥または湿空の標準養生後、建研式引張試験機を用いて引張付着強さを測定し、試験に伴う破断部をシール後、温冷繰り返し養生を行って、再び引張接着強さを測定した。測定位置の割付を図 3.3.3 に、養生条件を表 3.3.2 に示す。

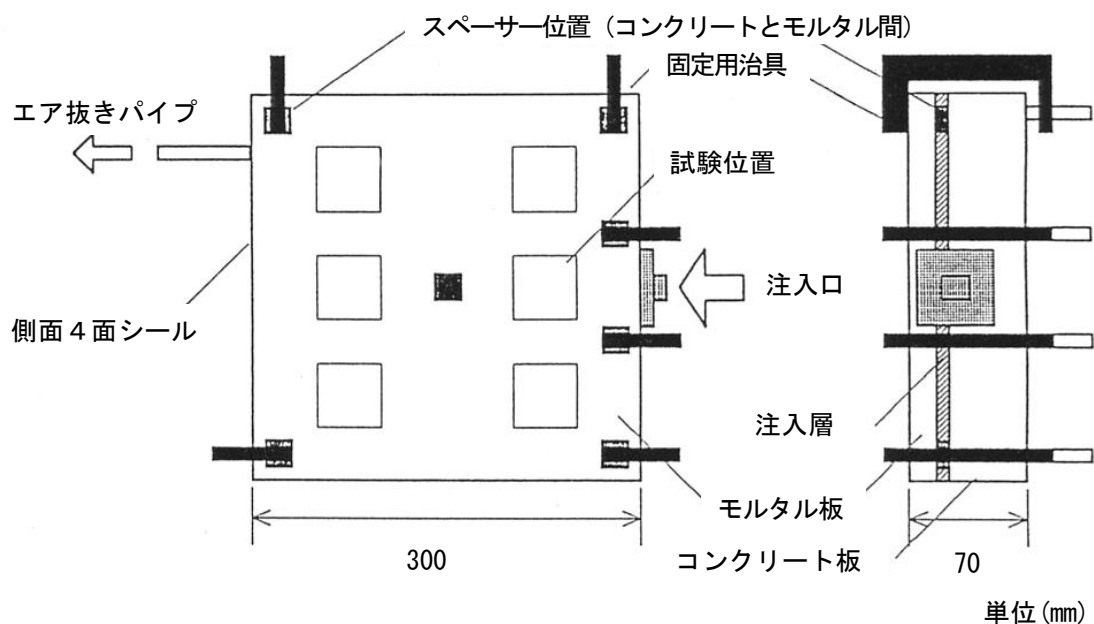


図 3.3.2 引張付着強さの試験体と引張付着強さの測定位置

6) 曲げ接着強さ

JIS A 6024（建築補修用注入エポキシ樹脂）に準じて、各ひび割れ注入材の曲げ接着強さを測定した。注入幅は 0.1, 0.5 および 1.0mm の 3 水準に設定した。図 3.3.4 に示すように、JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて作製した 40×40×80 mm モルタル 2 本を用いて、各注入幅の試験体を作製した。温度 20℃、相対湿度 65%の乾燥および 20℃、相対湿度 90%以上の湿空の 2 種類の条件下で養生し、材齢 1, 3, 7 および 28 日で、図 3.2.6 に示すように 3 等分点载荷により曲げ接着強さを測定した。

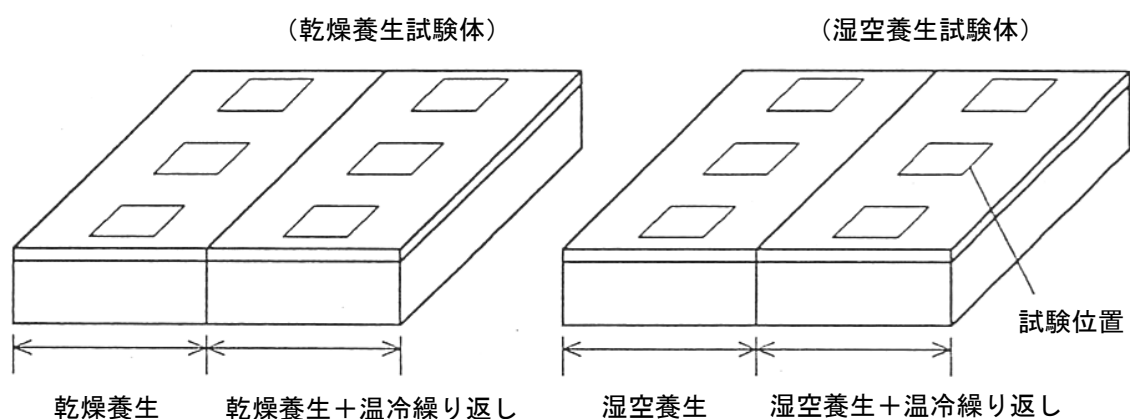


図 3.3.3 引張接着強さの測定位置の割付

表 3.3.2 引張接着強さ試験体の養生条件

養生の種類		温度・湿度条件	期間
標準養生	乾燥	温度 20℃, 相対湿度 65%	PCM 系 28 日間
	湿空	温度 20℃, 相対湿度 90%以上	エポキシ樹脂系 7 日間
温冷繰り返し養生		20℃水中 18 時間 → -20℃気中 3 時間 ← 50℃気中 3 時間 ←	10 サイクル

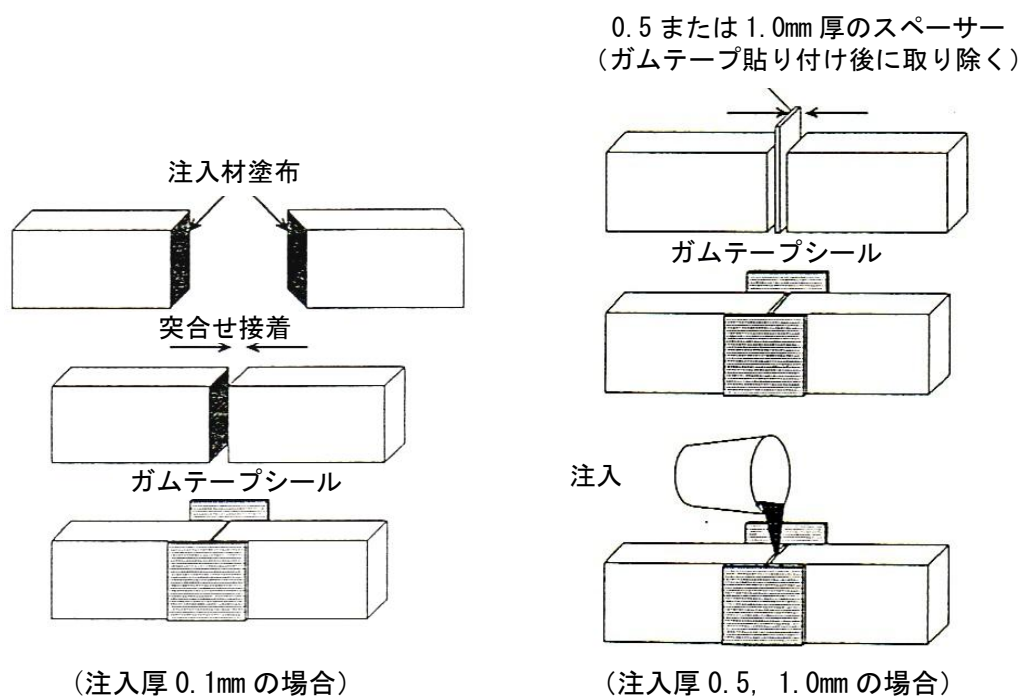


図 3.3.4 曲げ接着試験体の作製手順

3.3.3 試験結果および考察

1) 粘度と流動性

粘度の測定結果を図 3.3.5 に、TI 値の測定結果を表 3.3.3 に示す。エポキシ樹脂系の 60 分後は、既に硬化が始まっていて測定不可であった。中粘度形 PCM 系の粘度は約 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ で、高粘度形 PCM 系の粘度はその約 5 倍、エポキシ樹脂系はその約 8 倍で、高粘度形 PCM 系はエポキシ樹脂系に近い粘度であった。中粘度形 PCM 系の TI 値は 6 前後で、高粘度形 PCM 系およびエポキシ樹脂系はさらに高いものと予想されたが、高粘度形 PCM 系は中粘度形 PCM 系よりもやや低く、5 強くらいで、エポキシ樹脂系は中粘度形 PCM 系とほぼ同等の TI 値であった。

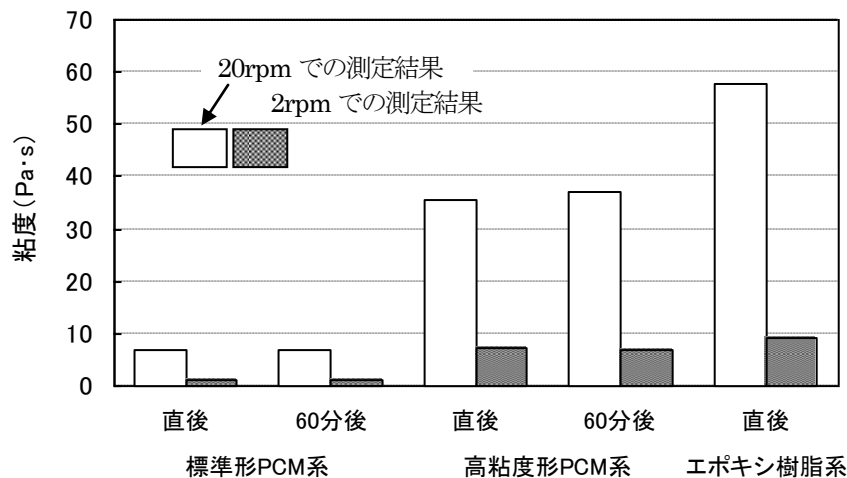


表 3.3.3 TI 値の測定結果

種類		TI 値
中粘度形 PCM 系	直後	6.2
	60 分後	5.7
高粘度形 PCM 系	直後	5.0
	60 分後	5.3
エポキシ樹脂系	直後	6.2
	60 分後	—

図 3.3.5 粘度の測定結果

2) 注入性

アクリル透明板/コンクリート平板間での注入性試験結果を図 3.3.6 に示す。中粘度形 PCM 系の場合、約 2 秒で注入材の広がり完了しており、その後は下部で自重による沈下で若干の広がりがみられた。一方、高粘度形 PCM 系の場合、エポキシ樹脂系とよく似た広がりパターンを示し、注入開

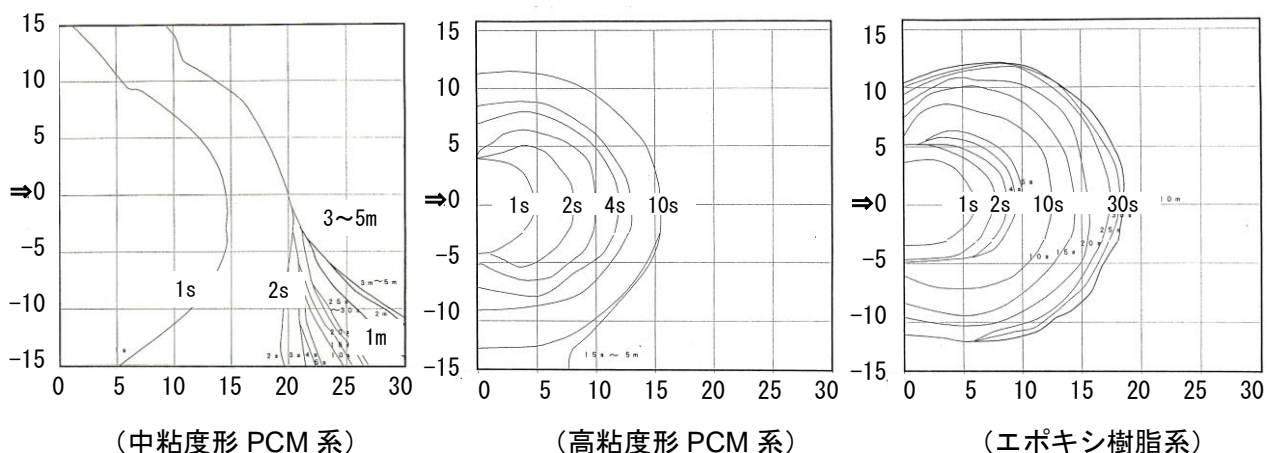


図 3.3.6 注入性試験結果 (アクリル透明板/コンクリート平板)

始直後より同心円的にゆっくり広がってゆき、約 10 秒で広がりが完了した。エポキシ樹脂系の場合は、さらにゆっくり広がってゆき、約 30 秒で広がりを完了した。

コンクリート平板/コンクリート平板間での注入性試験結果を図 3.3.7 に示す。前述の片側がアクリル板の場合と異なり、両面から水分が吸われる状況下にあるが、その影響はみられず、最終の広がり状態は、アクリル透明板/コンクリート平板間と若干異なるが、概ね同じ状況であった。

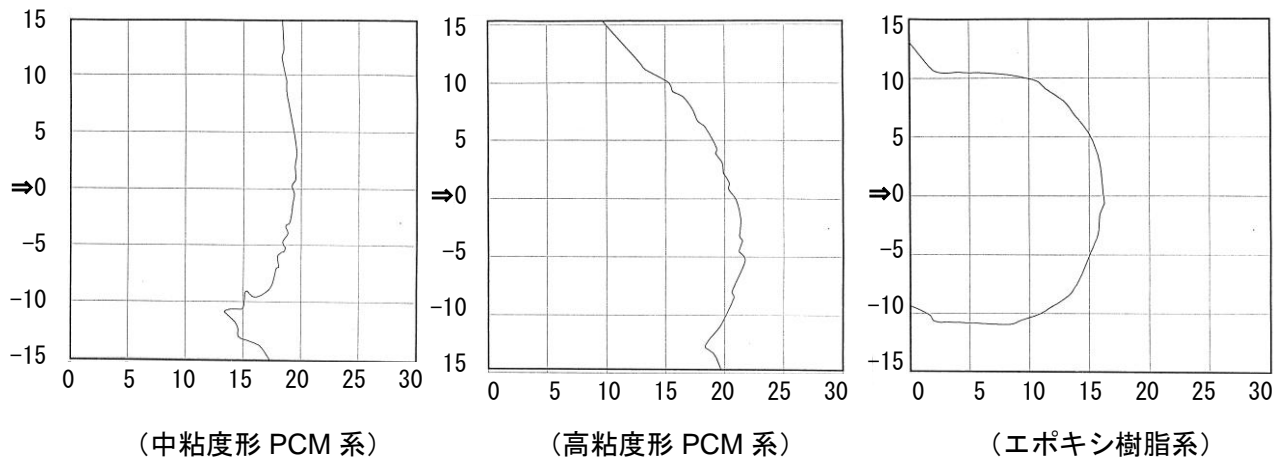


図 3.3.7 注入性試験結果（コンクリート平板/コンクリート平板）

3) 曲げおよび圧縮強さ

中粘度形 PCM 系、高粘度形 PCM 系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材の曲げおよび圧縮強さ試験結果を図 3.3.8 に示す。PCM 系は中粘度形と高粘度形の曲げおよび圧縮強さはほとんど同等で、それぞれ 3～5、30～40N/mm² と、補修対象となる一般的なコンクリートと同等以上の強さを示した。エポキシ樹脂系の圧縮強さは約 60N/mm² でさらに高強度で、特に曲げ強さは圧縮強さと同等以上で、約 70 N/mm² の性能を示した。

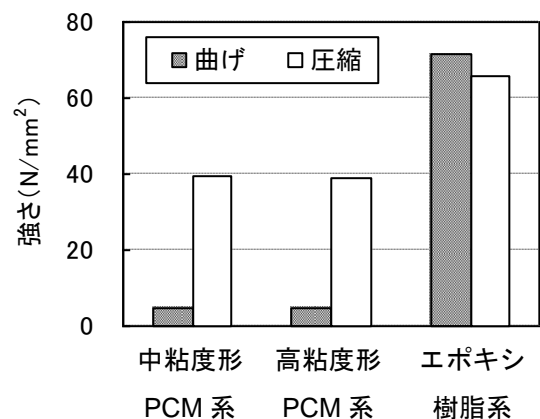


図 3.3.8 曲げおよび圧縮強さ試験結果

4) 引張接着強さ

中粘度形 PCM 系、高粘度形 PCM 系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材の引張接着強さ試験結果を図 3.3.9～11 に示す。

中粘度形 PCM 系ひび割れ注入材の引張接着強さは 0.5～3N/mm² で、ひび割れ幅の影響を受け、ひび割れ幅が小さくなるほど引張接着強さも低下する傾向がみられた。乾燥養生と湿空養生の違いによる影響はほとんどなく、また標準養生後の温冷繰り返し養生の影響はひび割れ幅によって異なり、0.6mm 以上のひび割れ幅では、温冷繰り返し養生後に、若干低下するのに対して、ひび割れ幅が

0.5mm 以下と小さい場合には、温冷繰り返し養生後の方が強くなる傾向がみられ、特に乾燥養生の試験体でその傾向が強くみられた。

高粘度形 PCM 系ひび割れ注入材の引張接着強さは、ひび割れ幅の影響をほとんどうけず、 2N/mm^2 前後の高い接着性能を示した。メチルセルローズ系の増粘剤は増粘作用と同時に保水性も向上させるので、その効果によるものと考えられる。湿空養生で、ひび割れ幅 0～0.5mm の場合を除いて乾燥養生と湿空養生の違いによる影響はほとんどなく、また標準養生後の温冷繰り返し試験によって若干低下する傾向がみられた。湿空養生で、ひび割れ幅 0～0.5mm の場合のみ標準養生後の引張接着強さが 1N/mm^2 以下と極端に低く、温冷繰り返し後の方が強くなる傾向が認められたが、その原因は不明である。

エポキシ樹脂系ひび割れ注入材の引張接着強さは、ひび割れ幅の影響をほとんどうけず、 3N/mm^2 前後のきわめて良好な性能を示した。乾燥養生ではひび割れ幅が大きくなるほど引張接着強さも増加する傾向がみられ、逆に湿空養生では、若干低下する傾向がみられたが、試験のバラツキの範囲内とも思われる。標準養生後の温冷繰り返し養生の影響は、湿空養生のひび割れ幅 1mm の場合を除いて、その影響はほとんどなく、逆に湿空養生でひび割れ幅 1mm 以上の場合のみ温冷繰り返し養生後の引張接着強さが発現していなかった。エポキシ樹脂硬化体の熱線膨張係数がコンクリートの 2～3 倍と大きいことが影響した可能性が考えられる。

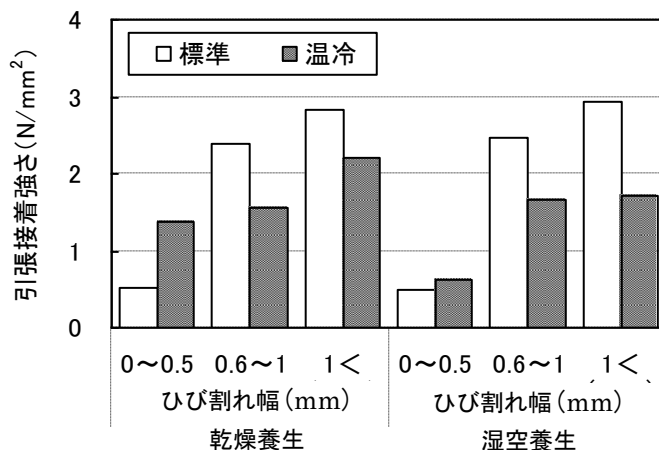


図 3.3.9 中粘度形 PCM 系の引張接着強さ試験結果

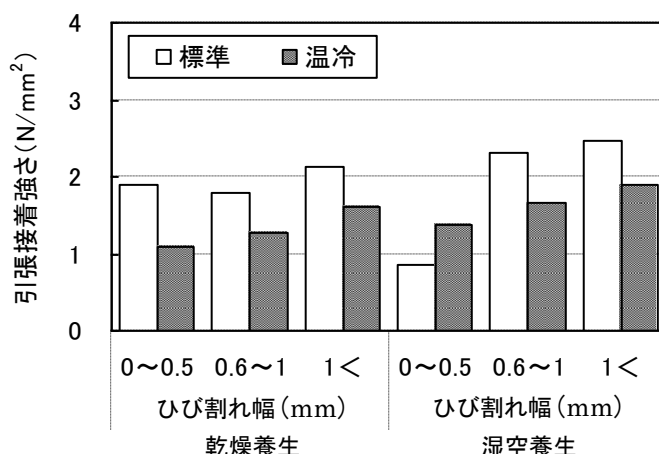


図 3.3.10 高粘度形 PCM 系の引張接着強さ試験結果

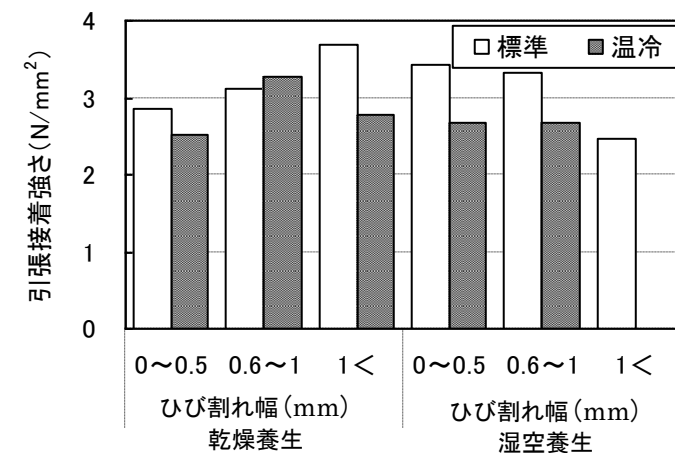


図 3.3.11 エポキシ樹脂系の引張接着強さ試験結果

同じデータを注入幅と引張強さとの関係でプロットし直したものを図 3.3.12 に示す。前述したように中粘度形 PCM 系では、ひび割れ幅が小さくなるほど引張接着強さも低下する傾向があり、特に 0.5mm 以下の注入幅の場合、低下が著しい。高粘度形 PCM 系でも 0.5mm 以上の注入幅ではひび割れ幅の影響をほとんどうけず、2N/mm²前後の良好な性能を示すが、0.5mm 以下の注入幅では若干の低下がみられる。PCM 系の場合、中粘度形と高粘度形で保水性に若干の差があるものの、限界以下の注入幅ではセメントの水和反応に必要な水分が確保できず、いわゆるドライアウト現象を起こして接着強さが低下するものと考えられる。エポキシ樹脂系は、ドライアウト現象が起こらないので、ひび割れ幅の影響を受けず 3N/mm²前後の高い接着性能を示す。

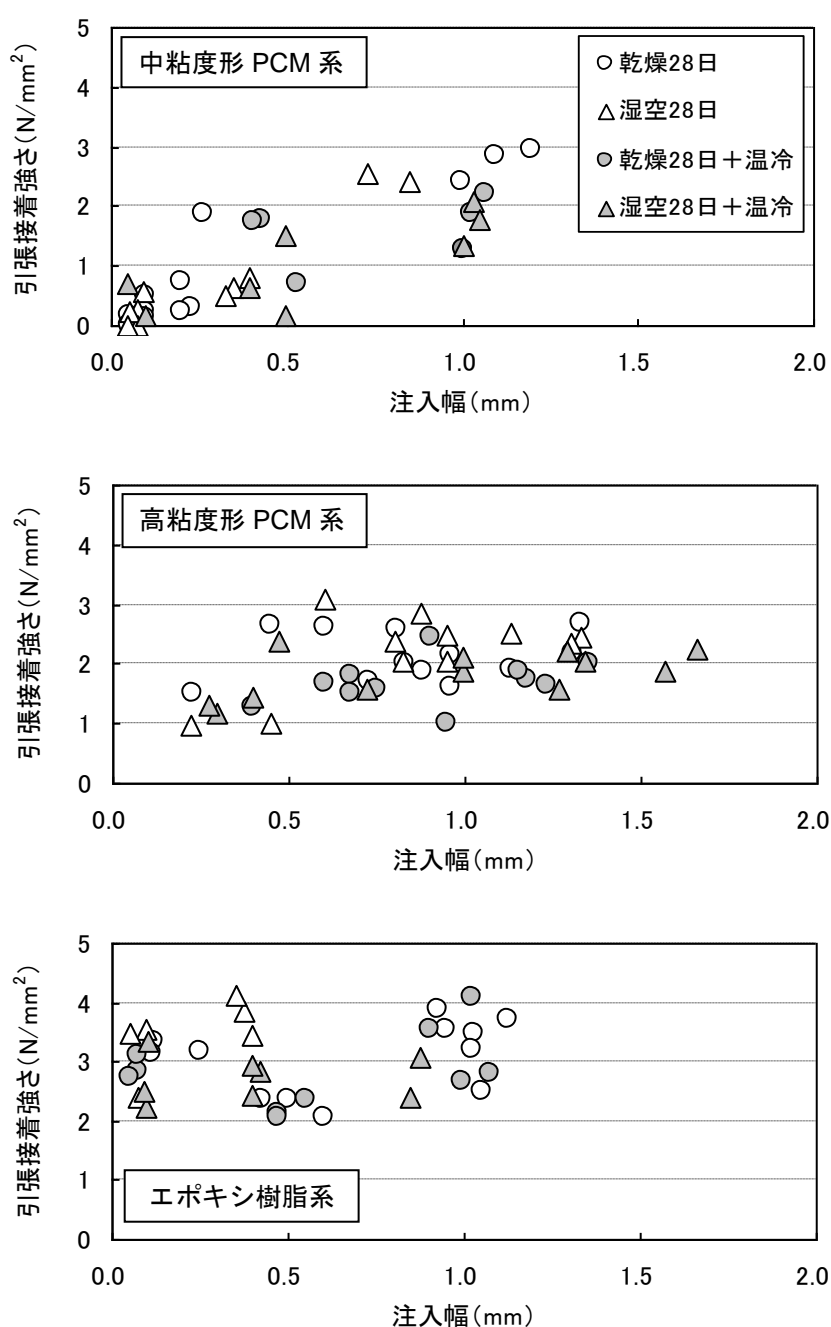


図 3.3.12 注入幅と引張接着強さの関係

5) 曲げ接着強さ

中粘度形 PCM 系, 高粘度形 PCM 系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材の曲げ接着強さ試験結果を図 3.3.13~15 に示す.

中粘度形 PCM 系ひび割れ注入材の曲げ接着強さは $2 \sim 8 \text{N/mm}^2$ で, ひび割れ幅と材齢の影響を受け, ひび割れ幅が大きくなるほど, また材齢が経つほど曲げ接着強さも増加する傾向がみられた. 乾燥養生と湿空養生の違いによる影響は若干みられ, 湿空養生の方がやや低い傾向が認められた.

高粘度形 PCM 系ひび割れ注入材の曲げ接着強さは $2 \sim 5 \text{N/mm}^2$ で, ひび割れ幅の影響が中粘度形 PCM 系と逆で, ひび割れ幅が大きいほど, 低下する傾向が認められた. また材齢の影響は, 3, 7, 28 日で, ほとんど変わらず, 全体的に湿空養生の方が高い傾向が認められた. 中粘度形 PCM 系に比べて, 全体的に曲げ接着強さが低い傾向が認められた.

エポキシ樹脂系ひび割れ注入材の曲げ接着強さは $6 \sim 9 \text{N/mm}^2$ で, ひび割れ幅の影響をほとんど受けず, 材齢 3 日以降では 6N/mm^2 以上のきわめて高い接着強さを示した. 乾燥養生と湿空養生では材齢との関係が逆で, 乾燥養生では材齢とともに増加する傾向が, 逆に湿空養生では材齢とともに低下する傾向が認められた. エポキシ樹脂系が湿潤下地への接着性が劣る影響が現れている可能性が考えられる.

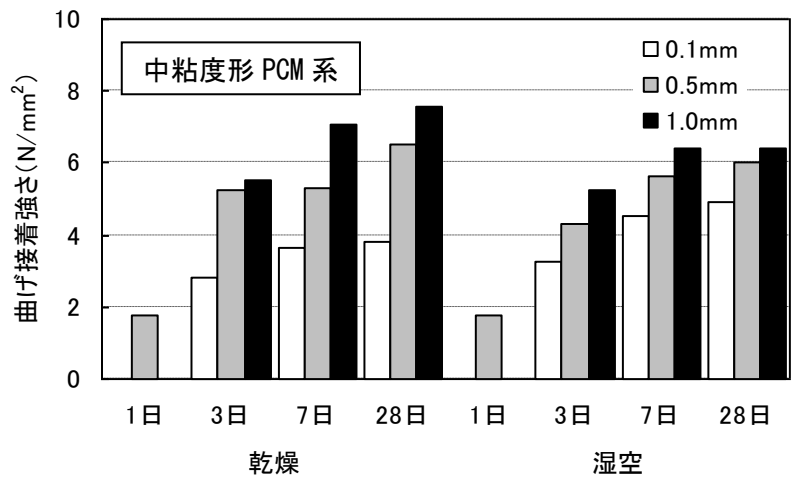


図 3.3.13 中粘度形 PCM 系の曲げ接着強さ試験結果

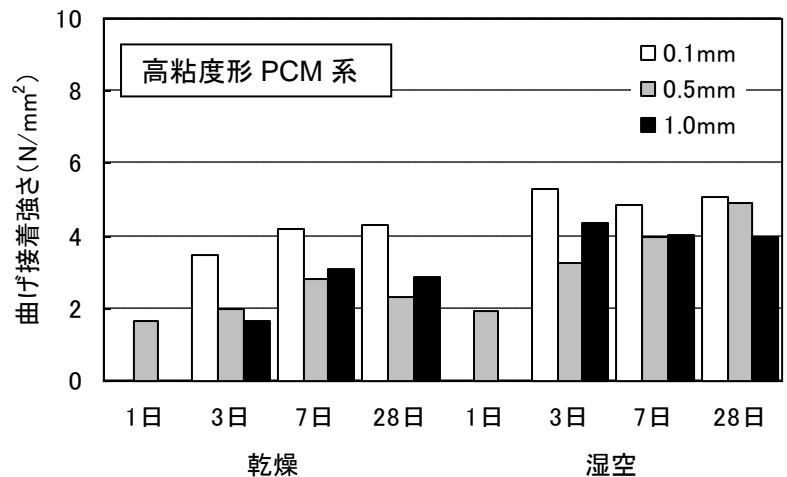


図 3.3.14 高粘度形 PCM 系の曲げ接着強さ試験結果

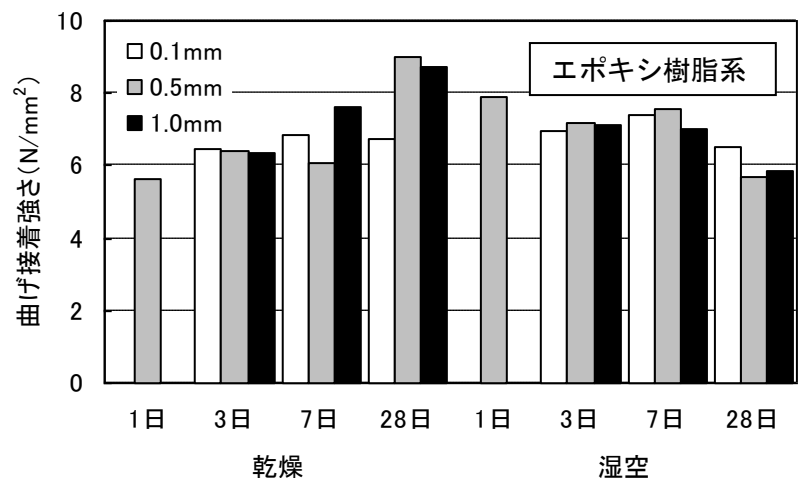


図 3.3.15 エポキシ樹脂系の曲げ接着強さ試験結果

3.4 柔軟形ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の基礎物性

3.4.1 試験目的

コンクリート構造物に生じるひび割れは、その発生原因によっては、ひび割れ幅が進行する場合がある。例えば、劣化の進展期にある ASR の場合は、ひび割れ幅が進行する可能性が高く、用いられる注入材にはひび割れ追従性が必要とされる。超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材に使用されるポリマーディスパージョンを柔軟形のものにすることにより、ひび割れ追従性の高い柔軟形の超微粒子 PCM 系（柔軟形 PCM 系と略記）ひび割れ注入材の製造が可能となる。

本節では、この柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材を用い、可使時間、微細なひび割れへの注入性、湿润下地への付着強さ、ひび割れ追従性および種々の耐久性について検討した結果、ならびに、割裂試験により生じた、ひび割れ幅の異なる模擬供試体で、注入試験を行った結果より、ひび割れ幅ごとの適正な注入間隔を検討した結果を示す。

3.4.2 試験方法

1) 使用材料

柔軟形ポリマーディスパージョンとしては、ひび割れ注入材の施工性および施工後の硬化体性状を考慮して、夏季・冬季ともに 60 分以上の可使時間を有すること、5℃～35℃の範囲の気温条件下で使用できること、硬化収縮ができるだけ少ないこと等を考慮して選定した。また柔軟性を付与するために、2-エチルヘキシルアクリレート等の軟質成分の配合比率が著しく高いアクリルモノマーから重合され、ガラス転移温度 T_g が約-40℃のタイプのものとした。柔軟形ポリマーディスパージョンの性質を表 3.4.1 に示す。粉体としては、3.2 で使用した超微粒子セメントを用い、高性能減水剤、増粘剤および硬化促進剤等がプレミックスされたもので、その配合および配合比を表 3.4.2 に示す。

表 3.4.1 柔軟形ポリマーディスパージョンの性質

種類	外観	固形分	比重	pH	粘度
柔軟形 PAE 系	乳白色液体	55.0%	1.01	7	2000mPa・s

表 3.4.2 柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の配合

重量配合			配合比	
粉体	柔軟形ポリマー ディスパージョン	水	P/C	W/C
1	0.44	0.40	0.30	0.78

2) 可使時間

ひび割れ注入材の粘度を、JIS K 6833（接着剤の一般試験方法）に定められる BM 型粘度計（4 号ローター、30rpm）を用いて、温度 5℃、20℃および 35℃で、混練直後、30 分後、60 分後、90 分後および 120 分後に測定し、粘度の経時変化から可使時間を調べた。

3) 曲げ接着強さ

JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて作製した $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ のモルタル供試体を材齢 28 日で半分に切断し、乾燥下地を模擬したものとしてはそのまま、湿潤下地を模擬したものとしては、その後 24 時間水中に浸せきして表面の水分を布等でふき取った状態で使用した。図 3.2.5 に示すように、注入材の厚みが 1.0mm になるようにスペーサーで調整し、注入材が流出しないようにテープ等でシールしてから注入した。温度 20°C の気中で 7 日間養生して、JIS A 6024（建築補修用注入エポキシ樹脂）に準拠して、図 3.2.6 に示す載荷方法で曲げ接着強さを測定した。

4) ひび割れ追従性

本注入材のひび割れ追従性として、ダンベル状試験体の引張伸び率を測定した。試験体は JIS K 7113（プラスチックの引張り試験方法）に定める 2 号試験片を用いた。試験片の形状と寸法を図 3.4.1 に示す。試験温度が引張伸び率に与える影響を調べるために、温度 5°C 、 20°C および 35°C の気中で 7 日間養生した。測定は JIS K 7113 に準拠して行い、引張速度は $5\text{mm}/\text{min}$ とした。

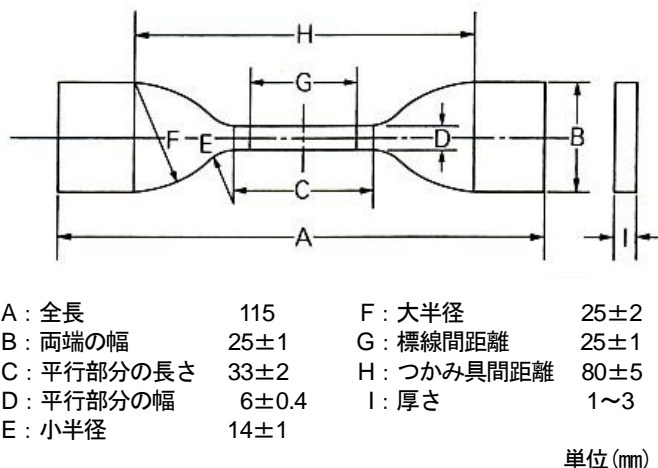


図 3.4.1 引張伸び率試験片の形状と寸法

5) 耐アルカリ・耐酸性

JIS K 5400-1990（塗料一般試験方法）の 8.21 耐アルカリ性および 8.22 耐酸性に定められる試験方法にしたがって、供試体を作製し、所定の促進養生を行い、塗膜の膨れ、割れ、はがれ、穴、軟化、色・艶の変化および浸せき溶液の着色や濁りの有無を調べた。

- 〔促進試験条件〕
- ①耐アルカリ性……飽和水酸化カルシウム水溶液に、 20°C で 30 日間浸せき
 - ②耐酸性………5% 希硫酸に、 20°C で 72 時間浸せき

6) 耐熱性

JIS K 5400-1990（塗料一般試験方法）の 8.13 塗膜の加熱安定性および 8.20 耐沸騰水性に定められる試験方法に従って、供試体を作製し所定の促進養生を行い、塗膜のしわ、膨れ、はがれ、割れ等の変状を調べた。

- 〔促進試験条件〕
- ①塗膜加熱試験………温度 90°C の恒温槽内で 24 時間静置
 - ②耐沸騰水性………沸騰水中に 5 時間浸せき

7) 耐候性

温度 20°C 、相対湿度 60% の気中で作製・養生した材齢 28 日の供試体について、JIS B 7753（サンシャインカーボンアーク燈式耐候性試験機）に定められたサンシャインウェザーメーターおよび JIS Z 2371（塩水噴霧試験方法）に定められる塩水噴霧試験機を用いてそれぞれの促進試験を行い、引張

伸び率，曲げ接着強さおよび透水量の3項目の物性の変化を調べた。曲げ接着強さは3.3節の4) 曲げ接着強さに，引張伸び率は5) ひび割れ追従性の試験方法にしたがって測定した。透水量はJIS A 6910（複層仕上塗材）の5.10 透水性試験方法にしたがって測定した。

- 〔促進試験条件〕 ①サンシャインウェザーメーター：照射 1000 時間
②塩水噴霧試験機：3%食塩水噴霧 8 時間と 45℃熱風乾燥 4 時間を 80 サイクル

8) ひび割れ注入性

表 3.4.3 に示す配合のコンクリートを用いて，φ15×30cm の円柱供試体を作製した。打設翌日に脱型し，4 週間 20℃の水中で養生し，その後 4 週間 20℃で密封養生した。その後，割裂引張試験の要領で円柱供試体にひび割れを生じさせた。その際，ひび割れ幅が過剰に広がらないように，供試体を鋼製バンドで拘束させ，その後，鋼製バンドを締め付け，ひび割れ幅を 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 および 0.6mm の 5 水準に調整した。ひび割れ幅の確認は，供試体に取り付けた標点間の距離をコンタクトゲージで測定して行った。供試体の概要を図 3.4.2 に示す。その後，ゴム製注入プレートをエポキシ樹脂系接着剤で注入口に取り付け，他のひび割れ部をエポキシ樹脂でシールし，柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材を低圧 (0.1N/mm²) で注入した。注入面を再度，割裂試験の要領で開き，充てん状況を調べた。

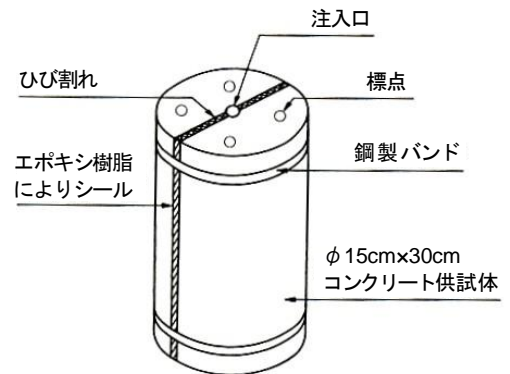


図 3.4.2 ひび割れ注入性試験体

表 3.4.3 注入性試験体に用いたコンクリートの配合

水セメント比 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)			
			水	セメント	細骨材	粗骨材
50	17.5	1.6	180	360	760	1040

3.4.3 試験結果および考察

1) 可使時間（粘度の経時変化）

温度 5℃，20℃および 35℃における柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の粘度の経時変化を図 3.4.3 に示す。ひび割れ注入材として使用可能な粘度の上限値を経験的に 12000mPa・s と設定しているので，可使時間は温度 5～35℃の範囲において 120 分以上あるものと推定される。また温度と粘度の関係を図 3.4.4 に示す。気温

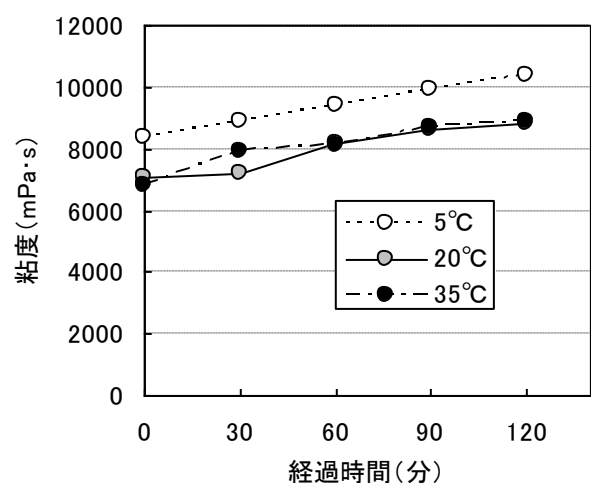


図 3.4.3 温度ごとの粘度の経時変化

20℃および 35℃での粘度がほぼ同等であるのに対して、気温 5℃では若干高い粘度を示した。これはメチルセルロース系増粘剤の影響と考えられる。

2) 曲げ接着強さ

乾燥および湿潤供試体における柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の曲げ接着強さ試験結果を表 3.4.4 に示す。乾燥、湿潤のいずれの場合も、接着強さ自体は大きくないが、湿潤供試体の方が、乾燥供試体の約 1.3 倍の性能を示していることから、湿潤下地への適用には問題ないものと考えられる。

3) 引張伸び率

柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の引張伸び率と養生温度の関係を図 3.4.5 に示す。引張伸び率は試験温度の影響を受け、20℃前後の温度で最も高い伸びを示した。柔軟形 PCM の引張伸び率は、温度 5～35℃の範囲で、200%以上の伸び率を示し、良好なひび割れ追従性を有すものと推定された。

4) 耐アルカリ・耐酸性

飽和水酸化カルシウム水溶液に 20℃で 30 日間浸せきする耐アルカリ性試験結果および 5% 希硫酸に 20℃で 72 時間浸せきする耐酸性試験結果において、柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材はいずれも外観上の異状は認められなかった。

5) 耐熱性

温度 90℃に 24 時間静置する塗膜加熱試験および沸騰水中に 5 時間浸せきする耐沸騰水性試験結果において、柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の硬化体はいずれも外観上の異状は認められなかった。

6) 耐久性

サンシャインウェザーメーター照射 (SW) 1000 時間後および塩水噴霧と熱風乾燥 (塩乾) の 80 サイクル後の柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の伸び率、曲げ接着強さおよび透水量を図 3.4.6 に示す。

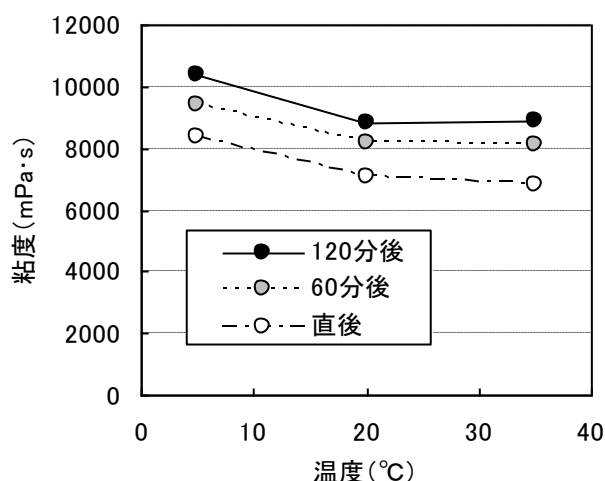


図 3.4.4 温度と粘度の関係

表 3.4.4 曲げ接着強さ試験結果

供試体の条件	曲げ接着強さ (N/mm ²)			
	1	2	3	平均
乾燥供試体	2.06	2.18	2.27	2.17
湿潤供試体	2.91	2.71	2.78	2.80

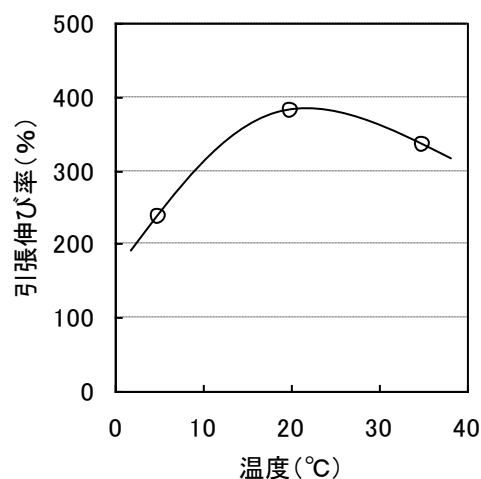


図 3.4.5 温度と引張伸び率の関係

伸び率は、初期値 330%に対して SW1000 時間後で 280%に低下、塩乾 80 サイクル後で 300%に低下していたが、逆に曲げ接着強さは、初期値 2.2N/mm²に対して SW1000 時間後で 2.5 N/mm²に増加する傾向を、塩乾 80 サイクル後で約 2.6N/mm²に増加する傾向を示した。また透水量は初期値 1.0g/cm²・day に対して SW1000 時間後および塩乾 80 サイクル後のいずれも 0.9g/cm²・day で、防水性がやや向上する傾向を示した。

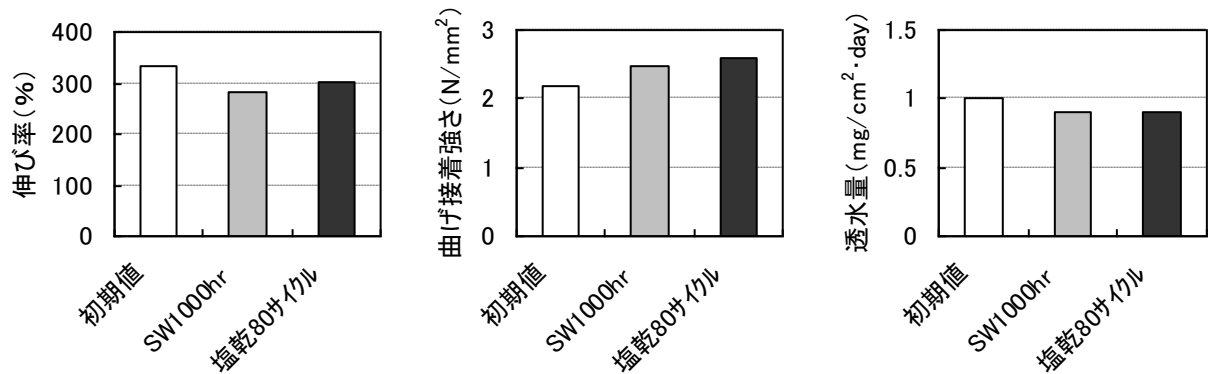


図 3.4.6 伸び率、曲げ接着強度および透水量の耐候性試験結果

7) ひび割れ注入性

注入後 3 日で供試体を割裂して、柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の充填状況を調べた。0.05～0.6mm のひび割れ幅ごとの割裂断面の状況を写真 3.4.1 に示す。注入材の広がりと注入深さを図 3.4.7 に示

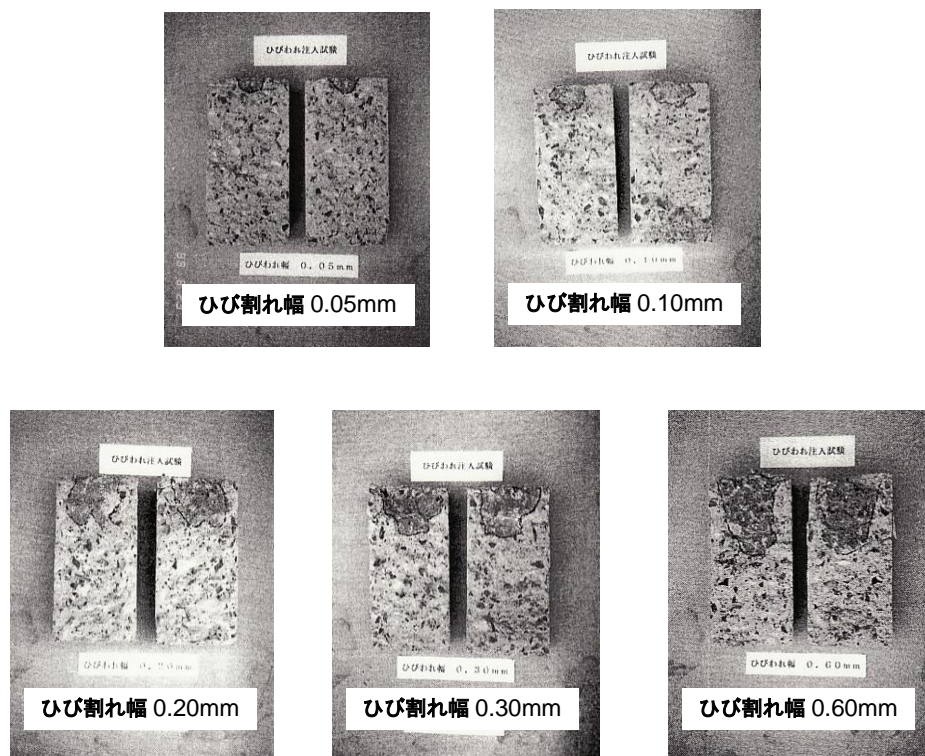


写真 3.4.1 柔軟形 PCM 系ひび割れ注入材の注入性試験結果

す位置で測定した。ひび割れ幅と注入材の広がり（図 3.4.8 に、ひび割れ幅と注入材の注入深さ（図 3.4.9 に示す。ひび割れ幅 0.3mm までは、注入材の広がり（と注入深さはほぼ同等であったが、ひび割れ幅 0.6mm では注入深さの方が卓越する傾向を示した。

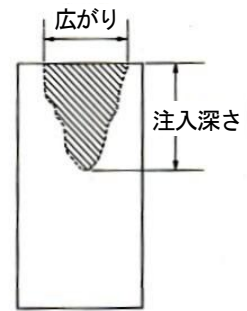


図 3.4.7 注入材の広がり（と注入深さの測定位置

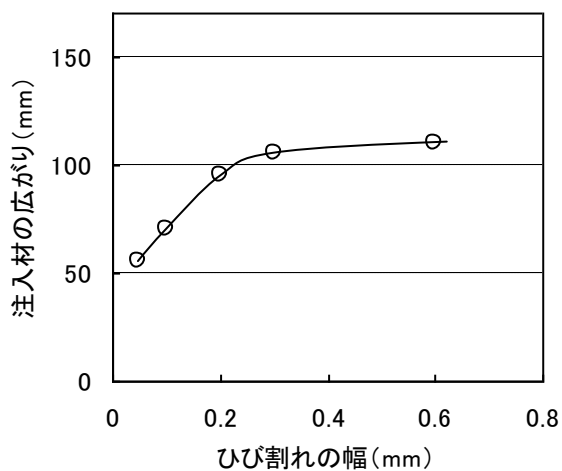


図 3.4.8 ひび割れ幅と注入材の広がり（の関係

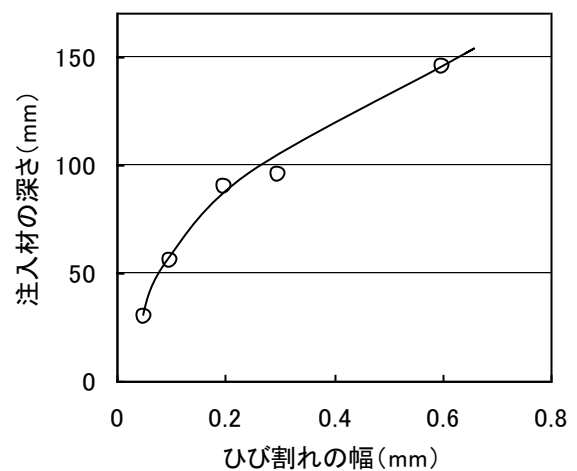


図 3.4.9 ひび割れ幅と注入材の注入深さ（の関係

3.5 本章のまとめ

セメントの粉碎および分級技術の向上に伴い、ブレーン比表面積で約 $10000\text{cm}^2/\text{g}$ の超微粒子セメントの生産が可能となり、これに流動化剤や保水剤を添加したプレミックス粉末に SBR 系ポリマーディスパージョンを組合せて、中粘度形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を開発した。3.2 節では、その基礎物性を調べた。また増粘剤の種類および添加量を調節することで高粘度形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の開発を開発した。3.3 節では高粘度形の超微粒子 PCM 系およびエポキシ樹脂系ひび割れ注入材との性能比較試験を行った。さらに SBR 系ポリマーディスパージョンを柔軟形の PAE 系ポリマーディスパージョンに替えることによって、ひび割れ幅の変動に追従できる柔軟形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を開発した。3.4 節では、その基礎物性を調べ、ひび割れ幅ごとの適正な注入間隔について検討した。

3.2 節で得られた、中粘度形超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の基礎物性に関して得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 中粘度形超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の硬化収縮率は、 $W/C=0.50\sim 0.60$ の範囲で $0.22\sim 0.24\%$ で、試験環境の湿度の影響が大きく、湿度が低くなるほど硬化収縮は大きくなった。乾燥収縮率は、材齢 28 日で $W/C=0.50\sim 0.60$ の範囲で $0.23\sim 0.26\%$ で、コンクリートやモルタルに比べると大きな値を示した。
- 2) 曲げおよび圧縮強さはいずれも材齢とともに増加し、 W/C の増加にともなって、ほぼ直線的に低下する傾向があり、 $W/C=0.55$ で材齢 28 日の曲げ強さは 6.2N/mm^2 、圧縮強さは 39N/mm^2 であった。
- 3) 接着強さは、 $W/C=0.50\sim 0.60$ の範囲、材齢 28 日で $5\sim 6\text{N/mm}^2$ 、 W/C が増すにつれて低下する傾向があり、 $W/C=0.65$ では $W/C=0.6$ とほぼ同等であった。接着層の厚さが $0.5\sim 3\text{mm}$ の範囲では接着強さはほとんど変わらず、むしろ接着強さはモルタル供試体の含水状態によって大きく異なり、モルタル供試体にある程度の水分が含まれている時に最も高い接着強さを発現する
- 4) $W/C=0.55$ では、ひび割れ幅 $0.05\sim 0.3\text{mm}$ に対して約 30cm 深さまで、 $W/C=0.45$ では、ひび割れ幅 $0.05\sim 0.2\text{mm}$ に対して約 16cm 深さまで注入されていた。

3.3 節で得られた、中粘度形および高粘度形超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材ならびにエポキシ樹脂系ひび割れ注入材の性能比較試験結果で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 中粘度形 PCM 系の粘度は $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ で、高粘度形 PCM 系の粘度はその約 5 倍、エポキシ樹脂系はその約 8 倍で、高粘度形 PCM 系はエポキシ樹脂系に近い粘度であったが、 TI 値はいずれも $5\sim 6$ で、同等であった。 $300\times 300\times 0.5\text{mm}$ の間隙への充てん試験では、中粘度形 PCM 系は約 2 秒で、高粘度形 PCM 系はエポキシ樹脂系とよく似た広がりパターンを示し、注入開始直後より同心円的にゆっくり広がってゆき約 10 秒で、エポキシ樹脂系の場合は、さらにゆっくり広がってゆき、約 30 秒で広がりを完了した。
- 2) 中粘度形および高粘度形 PCM 系の曲げおよび圧縮強さはほとんど同等で、それぞれ $3\sim 5$ および $30\sim 40\text{N/mm}^2$ で、エポキシ樹脂系の圧縮強さは約 60N/mm^2 、曲げ強さは約 70N/mm^2 であった。

- 3) 中粘度形 PCM 系の引張接着強さは $0.5 \sim 3 \text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅の影響を受け、ひび割れ幅が小さくなるほど引張接着強さも低下する傾向がみられた。乾燥養生と湿空養生の違いによる影響はほとんどなかった。高粘度形 PCM 系の引張接着強さは、ひび割れ幅の影響をほとんどうけず、 2N/mm^2 前後の良好な性能を示した。乾燥養生と湿空養生の違いによる影響はほとんどなかった。エポキシ樹脂系の引張接着強さは、ひび割れ幅の影響をうけず、 3N/mm^2 前後のきわめて良好な性能を示した。
- 4) 中粘度形 PCM 系の曲げ張接着強さは $2 \sim 8 \text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅と材齢の影響を受け、ひび割れ幅が大きくなるほど、また材齢が経つほど曲げ接着強さも増加した。高粘度形 PCM 系の曲げ接着強さは $2 \sim 5 \text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅の影響が中粘度形 PCM 系と逆で、ひび割れ幅が大きいほど低下し、また材齢の影響は 3, 7, 28 日でほとんど変わらず、全体的に湿空養生の方が高かった。エポキシ樹脂系の曲げ接着強さは $6 \sim 9 \text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅の影響はほとんどなく、材齢 3 日以降で高い接着強さを示した。乾燥養生と湿空養生では材齢との関係が逆で、乾燥養生では材齢とともに増加し、湿空養生では材齢とともに低下した。

3.4 節で得られた、柔軟形超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材の基礎物性試験結果およびひび割れ幅ごとの適正な注入間隔の検討結果で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 柔軟形 PCM 系の粘度は、気温 20°C および 35°C で約 $7000 \text{mPa}\cdot\text{s}$ とほぼ同等であるのに対して、気温 5°C では $8400 \text{mPa}\cdot\text{s}$ と若干高い粘度を示した。可使時間は、 5°C 、 20°C および 35°C のいずれの気温でも 120 分以上であった。
- 2) 柔軟形 PCM 系の曲げ接着強さは、乾燥供試体で $2.1 \sim 2.3 \text{N/mm}^2$ 、湿潤供試体で $2.7 \sim 2.9 \text{N/mm}^2$ と、湿潤供試体の方が乾燥供試体の約 1.3 倍の性能を示した。柔軟形 PCM 系の引張伸び率は、気温 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ で 200% 以上の性能で 20°C で最大 380% の性能を示した。
- 4) 耐アルカリ、耐酸性および耐熱性について所定の試験で異状がなかった。サンシャインウェザーメーター (SW) 1000 時間後および塩水噴霧と熱風乾燥の繰り返し (塩乾) 80 サイクル後の柔軟形 PCM 系の伸び率は、初期値 330% に対して SW1000 時間後で 280% に低下、塩乾 80 サイクル後で 300% に低下していた。曲げ接着強さは、初期値 2.2N/mm^2 に対して SW1000 時間後で 2.5N/mm^2 に増加、塩乾 80 サイクル後で約 2.6N/mm^2 に増加する傾向を示した。また透水量は初期値 $1.0 \text{g/cm}^2\cdot\text{day}$ に対して SW1000 時間後および塩乾 80 サイクル後のいずれも $0.9 \text{g/cm}^2\cdot\text{day}$ で、防水性がやや向上する傾向を示した。
- 5) $0.05 \sim 0.6 \text{mm}$ のひび割れ幅に対する充てん性は、ひび割れ幅の増加とともに充てん性が増大し、 $60 \sim 120 \text{mm}$ の広がり、 $30 \sim 150 \text{mm}$ の深さであった。

【第 3 章の参考文献】

- 1) 上村, 小西, 橘高: 鉄筋コンクリート造のひび割れ補修における樹脂注入工法に関する研究, セメント技術年報, Vol.41(1987)
- 2) 林大介, 坂田昇, 金氏眞: アクリル樹脂系ひび割れ注入材の初期硬化性および接着強さ, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 1 巻, pp.85-88 (2001)

- 3) 松原功明, 平石剛紀, 坂田昇, 秋山暉, 安東敏広 : 伸縮性に優れたひび割れ注入材の性能検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 2 巻, pp.243-246 (2002)
- 4) 下田正雄, 早川秀雄, 細田初敏 : 超微粒子注入材の基礎物性とその適用例, セメント技術年報, No.36, pp.505-508 (1982)
- 5) 鷺見高典, 飯坂武男, 杉山秋博 : 無機系材料の注入性状について, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.814-819 (1993)
- 6) 辰巳昇一, 松田隆, 若杉三紀夫 : 超微粒子セメント系ひびわれ注入材の物性, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.808-813 (1993)
- 7) 吉田孝三郎, 岡林茂生, 大崎雅史 : 高微粉砕セメントの初期水和反応, セメント・コンクリート論文集, Vol.44, pp.52-57 (1990)
- 8) 杉江功, 小林和夫, 宮川豊章 : PC 桁グラウト不良部の後注入実験, 土木学会第 48 回年次学術講演会, pp.434-435 (1993.9)
- 9) 杉江功, 下村幸徳, 小林和夫 : PC 桁グラウト不良部の補修, 土木学会第 49 回年次学術講演会, pp.242-243 (1994.9)
- 10) 関惟忠, 大日向正明, 岡林秀哉, 若杉三紀夫, 山本高広 : ポリマー超微粒子セメントスラリーの基礎杭ひび割れ部への注入試験施工, 第 50 回セメント技術大会講演要旨, pp.360-361 (1996)
- 11) 若杉三紀夫, 長澤弘巳, 市川雅巳 : 超微粒子セメント系注入材の鋼板接着補強工法への適用性に関する実験, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.862-867 (1995)
- 12) Mikio Wakasugi, Takashi Matsuda, Hideki Kamimoto : Physical Properties of Polymer Modified Ultra Fine Cement Slurry, Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in Concrete, pp.173-177 (1994)
- 13) 滝沢雄三, 井上潔, 本橋健司, 若杉三紀夫, 堤徹郎, 松田隆 : 超微粒子無機系注入材の性能評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), pp.269-270 (1994)
- 14) 嶋谷宏文, 若杉三紀夫, 城英明, 神本英喜, 大塚秀樹, 有本義晴, 大崎敬一 : 無機系弾性注入材の物性について, 大阪セメント技報 No.55, pp.43-50 (1988)
- 15) 村上克郎, 小西敏正 : 鉄筋コンクリート造のひび割れ補修における樹脂注入工法に関する研究, セメント技術年報, 41, pp.154-155 (1987)

第4章 一材化形ポリマーセメントモルタル系断面修復材の開発

4.1 はじめに

ポリマーセメントモルタル（PCM）系断面修復材に用いられるポリマーには、2.1で述べたように液状の水性ポリマーディスパージョンと粉末状の再乳化形粉末樹脂（以下粉末ポリマーと略記）があるが、最近では現場計量の手間を省き、かつ計量ミスが生じないように粉末ポリマーがプレミックスされた PCM 系断面修復材が増えてきている。粉末ポリマーには、酢酸ビニル・ビニルバーサテート（VA/VeoVa）系、エチレン・酢酸ビニル（EVA）系、ポリアクリル酸エステル（PAE）系およびスチレンブタジエンゴム（SBR）系の4種類のものがあり、SBR系粉末ポリマーはその製造時に粉塵爆発の危険性が高く、実験室的には試作可能であるが、実用化には至っていない。

粉末ポリマーは、それらのもとになる液状の水性ポリマーディスパージョンを噴霧乾燥して製造され、常温で保存する時に粉末どうしが塊状になるのを防止するために、粘着防止剤で処理されている。練り混ぜ水の混入によって直ちに再乳化し、もとの水性ポリマーディスパージョンとほぼ同等の性能を発揮するが、同一組成の粉末ポリマーとポリマーディスパージョンを比較すると、ポリマーディスパージョンを用いた PCM の方が優れるとの報告¹⁾もある。粉末ポリマーは1950年代後半に旧西ドイツで開発されたが、当時のものは再分散性や最低成膜温度およびポリマーフィルムの耐水性等に問題があった²⁾ため、建設分野には用いられなかった。

近年これらの問題点が解決された高性能な粉末ポリマーが開発、上市され、それらを用いた PCM 系断面修復材が広く建設分野でも使用されている。

4.2 粉末ポリマーを用いたポリマーセメントモルタルの基礎物性

粉末ポリマーを用いた PCM の基礎物性に関しては、既にいくつかの研究報告³⁾⁴⁾があり、大濱、出村らによれば、図4.2.1および図4.2.2に示すように、液状の水性ポリマーディスパージョンを用いた場合と同様に、P/Cの増加とともに曲げ強さおよび引張接着強さは相当に増大すること

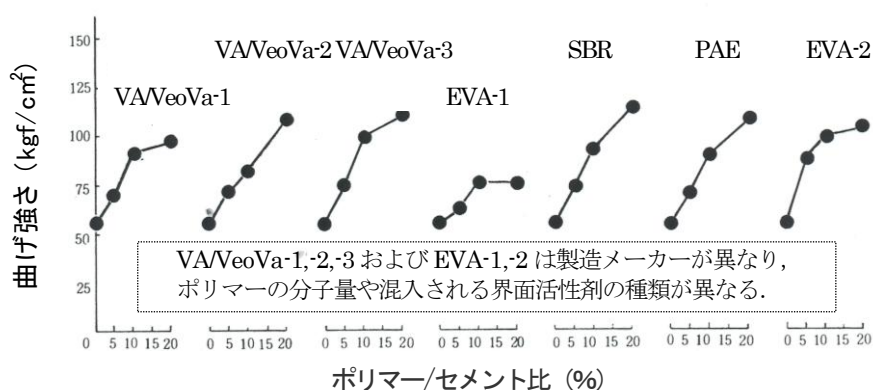


図 4.2.1 粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と曲げ強さの関係⁵⁾

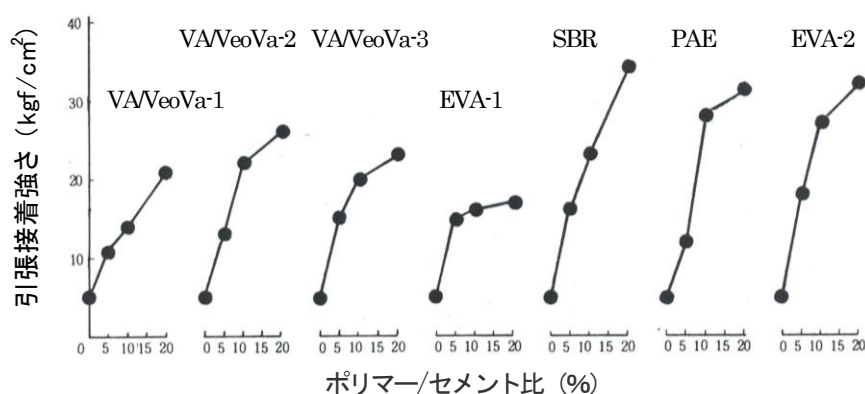


図 4.2.2 粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と引張接着強さの関係⁵⁾

が報告⁵⁾されている。その効果は曲げ強さについては、粉末ポリマーとポリマーディスペーションではほぼ同等で、引張接着強さについては、粉末ポリマーのほうが若干劣ることが報告⁵⁾されている。

粉末ポリマーを用いた PCM の圧縮強さは曲げ強さほどは改質されないこと、および粉末ポリマーのガラス転移温度 (Tg) の影響が少しあり、高いものほど高い圧縮強さを示すことが報告¹⁾されている。

粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と 48 時間水中浸漬後の吸水率の関係を図 4.2.3 に示す。P/C の増加とともに吸水率も低下するが、その効果はポリマーディスペーションに比べてやや小さいことが報告⁵⁾されている。

粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と 7 日間 2.5% の NaCl 溶液に浸漬後の Cl⁻浸透深さの関係を図 4.2.4 に示す。P/C の増加とともに Cl⁻浸透深さも小さくなり、その効果はポリマーディスペーションに比べてほとんど変わらないことが報告⁶⁾されている。

粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と中性化促進試験 (30℃, 60%RH, CO₂ 濃度 5%, 28 日間) 後の中性化深さの関係を図 4.2.5 に示す。P/C の増加とともに中性化深さも小さくなり、

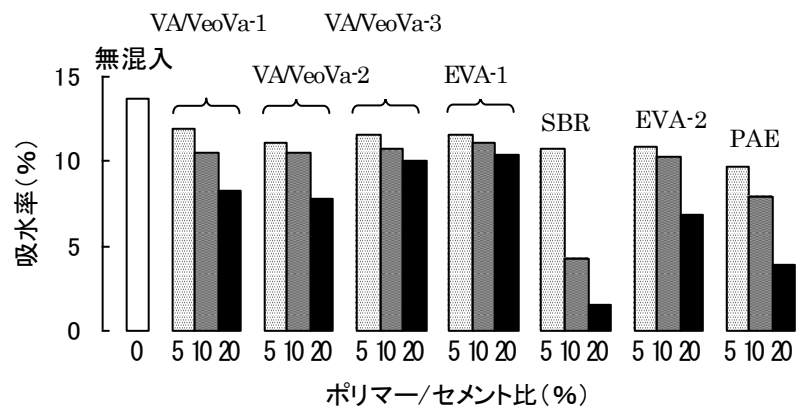


図 4.2.3 粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と吸水率の関係⁵⁾

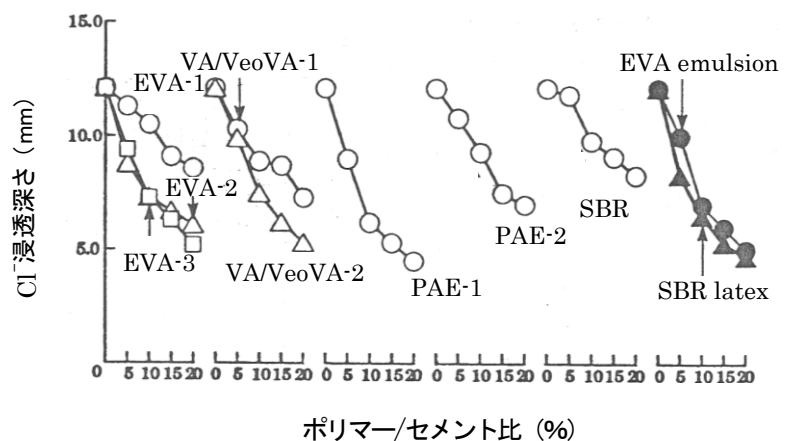


図 4.2.4 粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と Cl⁻浸透深さの関係⁶⁾

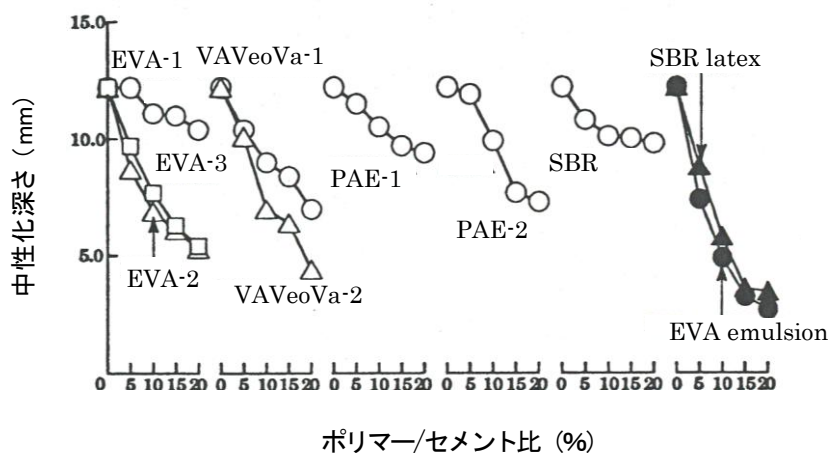


図 4.2.5 粉末ポリマーを用いた PCM の P/C と中性化深さの関係⁶⁾

P/C=20%の粉末ポリマーを用いた PCM の中性化深さは普通セメントモルタルの 1/3～2/3 となり、粉末ポリマーの効果はポリマーディスパージョンに比べてほとんど変わらないことが報告⁶⁾されている。

粉末ポリマーを用いた PCM の乾燥収縮はポリマーディスパージョンを用いた PCM のそれよりも相当に大きく、同じワーカビリティにするのに要す水量が多くなることが原因と考えられる²⁾。粉末消泡剤と収縮低減剤を用いた粉末ポリマー系 PCM の材齢 28 日における乾燥収縮（温度 20℃，湿度 60%RH 養生）の傾向を図 4.2.6 に示す。粉末消泡剤はセメントモルタルに連行される空気量の低減と同時に、セメントペースト中の毛細管中に存在する水の表面張力を下げることにより乾燥収縮の低減をはかったものが開発されており、収縮低減剤と併用することによって、P/C=20%の粉末ポリマーを用いた PCM で、ポリマー無混入のモルタルと同等レベルまで乾燥収縮を低減できることが報告⁷⁾されている。

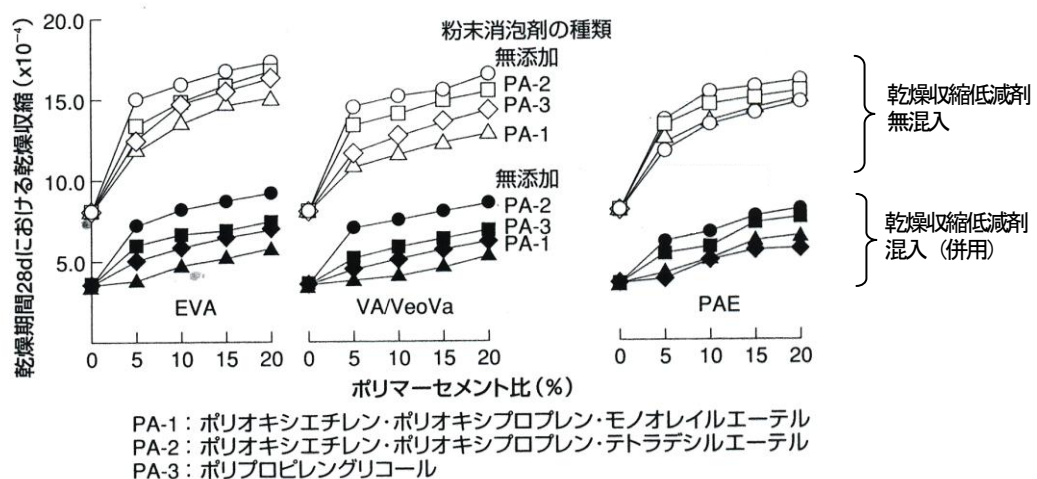


図 4.2.6 粉末消泡剤および乾燥収縮低減剤を用いた
粉末ポリマー添加 PCM の P/C と乾燥収縮（28d）の関係⁷⁾

4.3 粉末ポリマーを用いたポリマーセメントモルタルの付着強さ

4.3.1 試験目的

粉末ポリマーを用いた PCM の基礎的な性能は前述した通りであるが、コンクリート構造物の断面修復材として用いる際に、最も重要な性能の一つとして、コンクリートとの付着強さがあげられる。セメントモルタルは施工厚が、10mm 以上ある場合には良好な付着強さを発現するが、10mm 以下、特に 5mm を下回る場合には界面で水和反応に必要な水分がコンクリートに吸収されて、急激に付着強さは低下することが報告⁸⁾されている。このような付着強さの低下抑止にポリマー混入が有効と考えられる。

本実験では、使用するポリマーを粉末ポリマーとし、断面修復材の施工厚が 10mm 以下の場合を想定して、下地の吸水性、PCM の施工厚および温度、湿度等の養生条件等の各要因が付着強さに与え

る影響を調べる．さらに PCM の配合として，普通セメントと超速硬セメントの 2 種類のセメントを用いて，セメントの種類ごとに粉末ポリマー（Va・Veova 系 1 種類，EVA 系 1 種類，SBR 系 1 種類，PAE 系 3 種類）の混入による付着強度の改善効果を調べた．

4.3.2 試験方法

1) 試験の要因と水準

本実験で検討した要因と水準を表 4.3.1 に示す．下地板として標準的なモルタル板と起泡剤を用いて軽量化し吸水率を大きくした軽量モルタル板の 2 種類のものを用いた．PCM のセメントとして普通ポルトランドセメントと超速硬セメントの 2 種類のものを，粉末ポリマーとして Va・Veova 系，EVA 系，SBR 系および製造メーカーの異なる 3 種類の PAE 系の合計 6 種類のものを使用した．PCM の施工厚さは，2，5 および 10mm とし，養生条件の影響を調べるために，温度として 5℃，20℃ および 35℃ の 3 条件下で，相対湿度の影響を調べるのに，主として温度 20℃ の環境下で 50，60，85 および 100 %RH の 4 条件下および温度 35℃ の環境下で 25 および 100 %RH の 2 条件下で養生した．

表 4.3.1 実験要因と水準

実験要因		実験水準		
下地の種類		標準板，軽量板		
セメントの種類		普通セメント，超速硬セメント		
再乳化形 粉末ポリマー	種類	Va/VeoVa 系 (A)，EVA 系 (B) SBR 系 (C)，PAE 系 (D, E, F)		
	P/C	0，5，10%		
モルタルの施工厚		2，5，10mm		
養生条件	温度	5℃	20℃	35℃
	湿度	90%RH	50，60，85，100%RH	25，100%RH

2) 下地板の作製

下地板のモルタル配合を表 4.3.2 に示す．下地板の単位容積質量，吸水率および表面水分率を表 4.3.3 に示す．標準板および軽量板は，200×200×40mm に成型し，軽量板には起泡剤を混入したモルタルを用いた．軽量板の吸水率は，標準板の 1.1% に対して 1.6% であった．モルタル板は，1 日後に脱型し，その後 28 日間，20℃・85%RH の気中で養生した．PCM の打設前に 150g/m² の水をハケにて塗布した．その直後に高周波容量式コンクリート・モルタル水分計で表面含水率を測定した．

表 4.3.2 下地板用モルタルの配合

下地板の種類	セメント	珪砂	水	気泡剤
標準板	1	2	0.5	0
軽量板	1	2	0.5	0.025

表 4.3.3 モルタル下地板の性質

下地板の種類	単位容積質量 (g/cm ³)	吸水率 (%)	表面含水率 (%)
標準板	2.13	1.1	10.0～10.5
軽量板	1.84	1.6	8.5～ 9.0

3) 使用材料

粉末ポリマーの性質を表 4.3.4 に、普通ポルトランドセメントと超速硬セメントの化学成分およびブレン値を表 4.3.5 に示す。粉末ポリマーの外観は、ほとんどのものが白色で、SBR 系のものだけが薄茶色であった。PAE 系のものは粒子径がやや小さく、F が最小で 40 μm であった。また 10% 水溶液の pH は、ほとんどのものがほぼ中性であったが、PAE 系の D だけが酸性であった。

表 4.3.4 粉末ポリマーの性質

記号	粉末ポリマーの種類	外観	平均粒子径 (μm)	pH* (20℃)
A	VA/VeoVa系	白色粉末	70	4.8
B	EVA系	白色粉末	70	5
C	SBR系	薄茶色粉末	70	9.1
D	PAE系	白色粉末	50	2.9
E	PAE系	白色粉末	60	6.2
F	PAE系	白色粉末	40	8.7

*10%水溶液

表 4.3.5 セメントの化学成分とブレン比表面積

セメントの種類	化学成分 (%)						ブレン比表面積 (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	
普通セメント	22.2	5.1	65.1	3.2	1.6	1.4	3390
超速硬セメント	13.1	18	53.9	1.9	8.8	1.2	5840

4) PCM の配合

表 4.3.6 にポリマー無混入モルタルおよび PCM の配合、フローおよび単位容積質量を示す。いずれも S/C は 3 とし、ISO の標準砂を用いた。モルタルのフレッシュ時の性状を合わせるために減水剤および消泡剤を併用して、フローを 210 \pm 10mm、単位容積質量を 2.10 \pm 0.10g/cm³ に調整した。

5) 付着強度の測定

付着強度の測定は、材令 7 日および 28 日で行い、建研式簡易引張試験方法に準拠して、40 \times 40 mm で下地板に達するまでダイヤモンドカッターで切り込み、鋼製アタッチメントをエポキシ樹脂系接着剤で取り付け、油圧式引張試験機を用いて行った。

表 4. 3. 6 ポリマー無混入モルタルおよび PCM の配合

セメント の種類	粉末ポリマーの 種類と混入率	W/C	消泡剤	減水剤	フロー	単位容積質量 (g/cm ³)
普通 セメント	無混入	0.50	0	0	213	2.19
	A 5%	0.48	0.001	0	216	2.01
	A 10%	0.50	0.001	0.006	205	2.12
	B 5%	0.50	0.0004	0.002	220	2.15
	B 10%	0.50	0.001	0.002	212	2.17
	C 5%	0.43	0.001	0	203	2.20
	C 10%	0.43	0.001	0	208	2.20
	D 5%	0.50	0.001	0.006	205	2.13
	D 10%	0.50	0.001	0.002	203	2.06
	E 5%	0.46	0.01	0	211	1.90*
	E 10%	0.46	0.01	0	207	1.91*
	F 5%	0.47	0.001	0	200	2.06
	F 10%	0.47	0.001	0	215	2.06
超速硬 セメント	無混入	0.44	0	0	212	2.12
	A 5%	0.44	0.0004	0.006	206	2.04
	A 10%	0.44	0.001	0.01	193*	2.08
	B 5%	0.44	0.0004	0.002	204	2.09
	B 10%	0.44	0.001	0.01	197*	2.08
	C 5%	0.44	0.001	0.006	217	2.19
	C 10%	0.44	0.001	0.006	210	2.17
	D 5%	0.42	0.001	0	208	2.15
	D 10%	0.44	0.001	0.002	213	2.07
	E 5%	0.39	0.001	0	218	2.13
	E 10%	0.36	0.001	0	208	2.10
	F 5%	0.42	0.001	0	217	2.17
	F 10%	0.42	0.001	0	218	2.14

*消泡剤で調節不可であった

4.3.3 試験結果および考察

1) 下地板の吸水率の影響

PCM の付着強さの規格値として JIS A 6916 および NSKS-002 で 1.0N/mm^2 以上, NEXCO3 社および首都高速道路公団(株)などの断面修復材の規格値で 1.5N/mm^2 以上があり, 一般的にはこれらが付着強度の目標値となる. 吸水率の異なる下地板に施工したポリマー無混入モルタルの付着強度試験結果を図 4.3.1 に示す. モルタルの施工厚 5mm 以上では吸水率の高い軽量板でも標準板と同等の付着強度が得られた. これは, モルタルの施工前に水打ちを行うことによって接着界面でのドライアウトを防止できたためと考えられる.

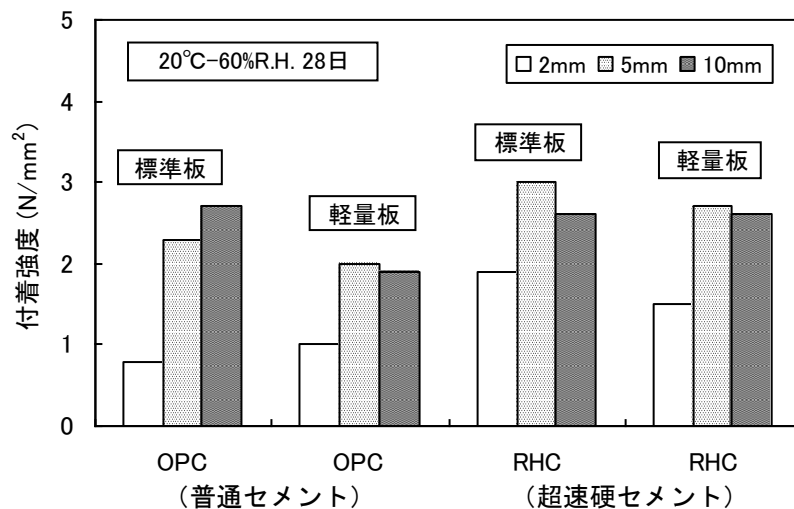


図 4.3.1 標準板と軽量板下地へのポリマー無混入モルタルの付着強度

2) モルタルの施工厚の影響

普通セメントを用いたポリマー無混入モルタルの施工厚が 2mm と薄い場合の付着強度は, 図 4.3.1 に示すように 5mm および 10mm の場合と比較して低下していたが, 超速硬セメントを用いた場合は施工厚 2mm でも 1.5N/mm^2 以上の高い付着強度が得られた.

ポリマー無混入モルタルおよび PCM の軽量板への付着強度試験結果を図 4.3.2 に示す. 普通セメントを用いた場合の付着強度は, ポリマーを混入しても, モルタルの施工厚に影響され, 施工厚が薄くなるほど付着強度が低くなる傾向が認められたが, 超速硬セメントを用いた場合には, VA/VeoVa 系の A10%を除き, モルタルの施工厚に影響されなかった. これは, 超速硬 PCM の硬化が速く, 施工厚が薄い場合でも, 水分蒸発および下地板への吸水等の影響が小さかったためと考えられる.

3) 養生温度および相対湿度の影響

ポリマー無混入モルタルの養生温度と標準板への付着強度の関係を図 4.3.3 に示す. 温度 5~35℃ の範囲では付着強度は温度の影響を受けず, 良好な付着強度を発現することが確認された. これはいずれの養生温度でも, 養生湿度が 90~100%RH と高い環境下で測定したためと考えられる. 高湿度環境下で普通セメントが, 十分に水和し, 硬化したものと考えられる.

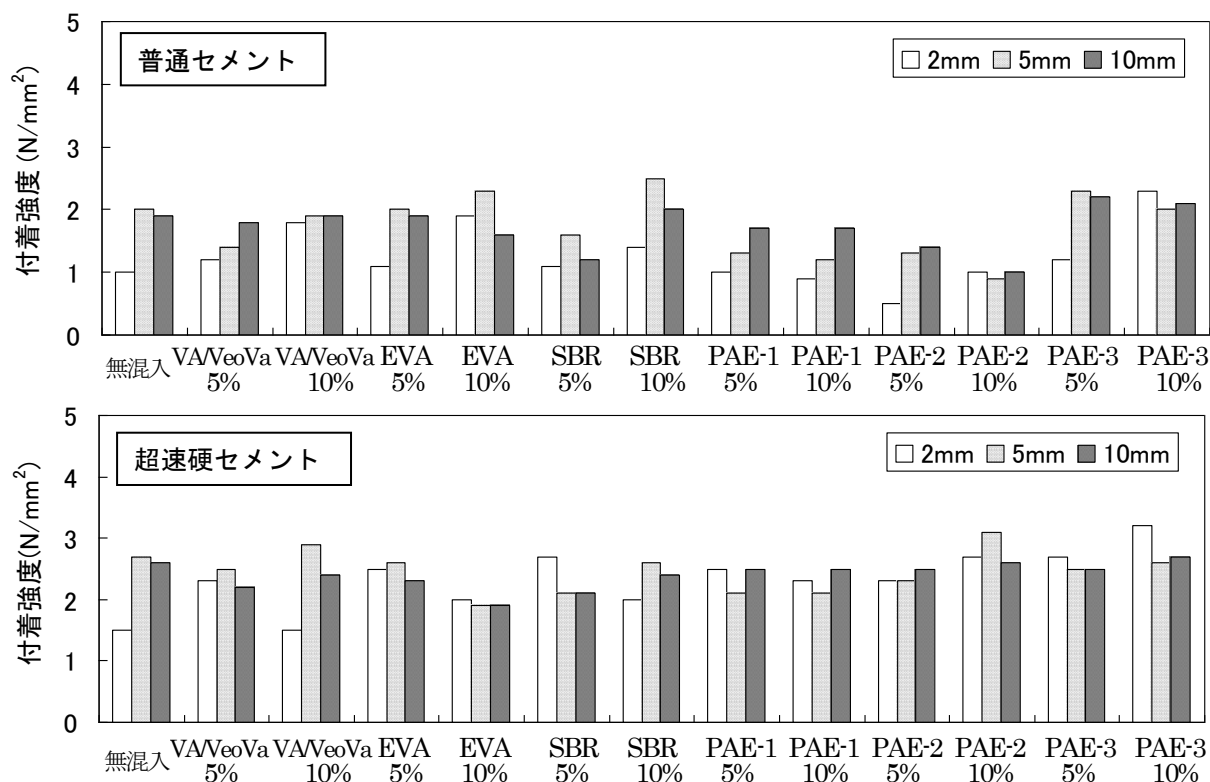


図 4.3.2 ポリマー無混入モルタルと粉末ポリマー系 PCM の付着強度試験結果
(軽量板 : 20℃, 60%RH)

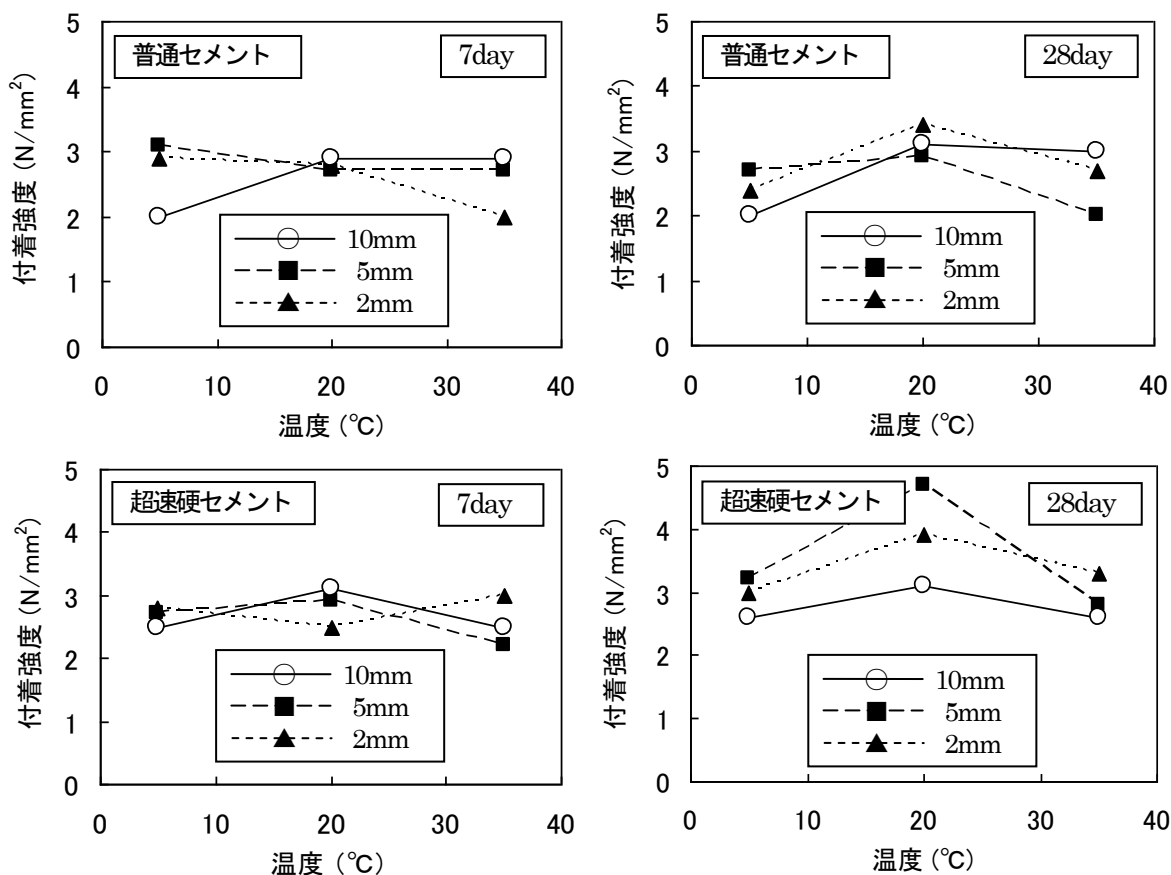


図 4.3.3 ポリマー無混入モルタルの養生温度と付着強度の関係 (標準板 : 90~100%RH)

温度 20℃におけるポリマー無混入モルタルの養生湿度と標準板への付着強度の関係を図 4.3.4 に示す。普通セメントおよび超速硬セメントのいずれの場合も養生湿度が低くなるほど付着強度が低下する傾向が見られた。特に普通セメントモルタルの付着強度の低下が大きく、湿度 50%RH では、10mm を除いて発現しなかった。一方、超速硬セメントモルタルの付着強度は、養生湿度およびモルタル施工厚の影響は普通セメントほどなく、湿度 50%RH および施工厚 2mm でも、1.5N/mm² の高い付着強度が得られた。これは、普通ポルトランドセメントを用いた場合、湿度が低いと、硬化の前にセメントの水和に必要な水分が蒸発あるいは板地板に吸水されてしまうが、超速硬セメントを用いた場合は、水分蒸発あるいは下地板への吸水の前に硬化することによるものと考えられる。

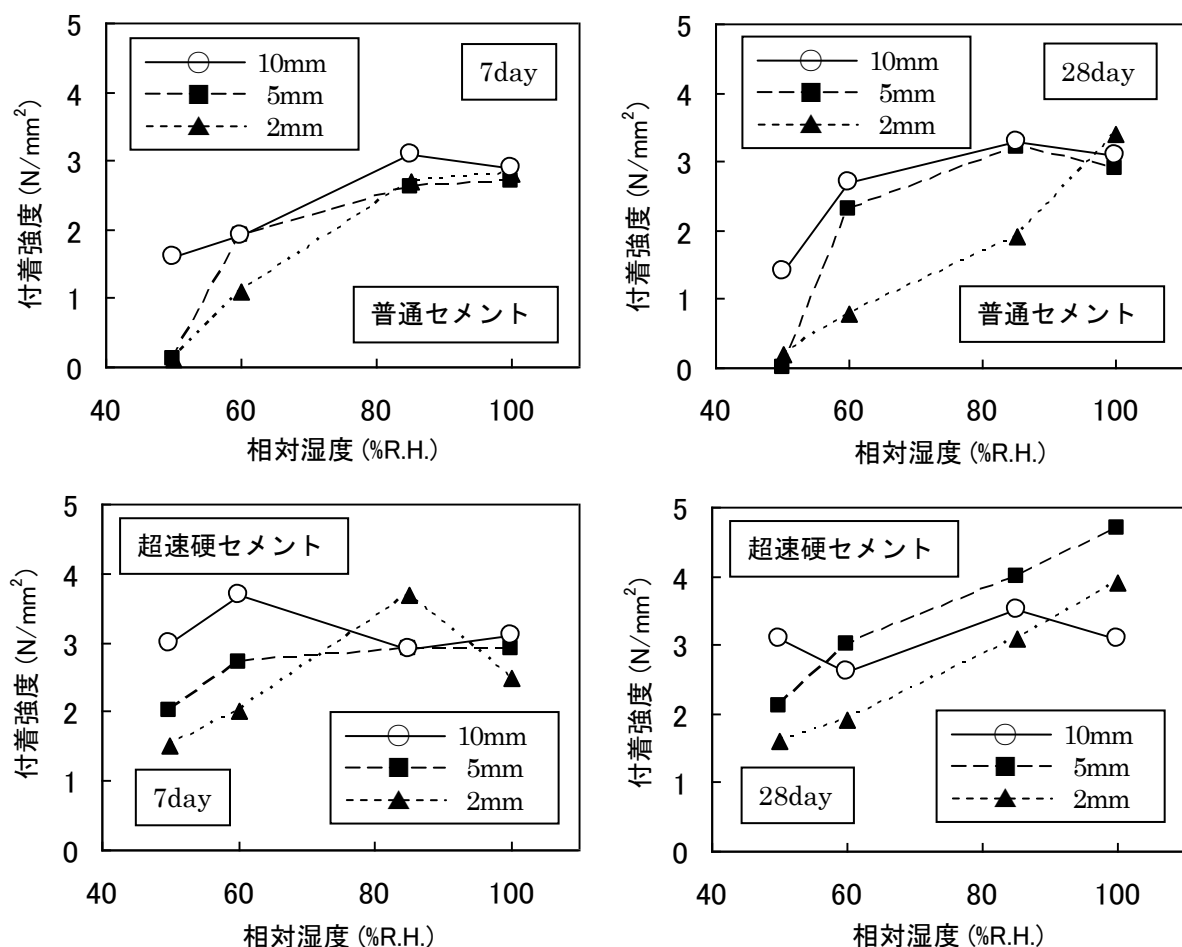


図 4.3.4 ポリマー無混入モルタルの養生湿度と付着強度の関係（標準板：20℃）

4) 粉末ポリマー混入の影響

温度 35℃，湿度 25%RH における，ポリマー無混入モルタルおよび PCM の付着強度を図 4.3.5 に示す。普通セメントのポリマー無混入モルタルの付着強度は，ドライアウトのためほとんど発現しなかったが，PCMはP/C=10%で，粉末ポリマーの種類に関わらず付着強度の改善効果が認められた。ポリマー混入により保水性が向上することによるものと考えられる。粉末ポリマーの種類によって改善効果に差が認められ，普通セメントとの組合せの場合，Va・Veova 系の A，EVA 系の B，SBR 系の C および PAE 系の F では，ほぼ同等の改善効果がみられ，2N/mm² 以上の高い付着強度を示した。一方，同じ PAE 系でも，D で 0.5N/mm² 前後，E で 1N/mm² 前後と改善効果が低かった。

また、超速硬セメントとの組合せの場合、PAE系の粉末ポリマーDおよびEのいずれも改善効果が高く、Dで他の粉末ポリマー、Va・Veova系のA、EVA系のB、SBR系のCと同等の 3N/mm^2 前後の付着強度を示した。PAE系のEおよびFは、それ以上の改善効果を示し、 4N/mm^2 以上の高い付着強度を示した。温度 20°C 、湿度 $50\%\text{RH}$ における、ポリマー無混入モルタルおよびPCMの付着強度を図4.3.6に示す。超速硬セメントのポリマー無混入モルタルの付着強度は約 2N/mm^2 であったが、普通ポルトランドセメントの付着強度は、 0.3N/mm^2 以下と著しく低い値であった。

温度 35°C 、湿度 $25\%\text{RH}$ の場合と同様に、付着強度は粉末ポリマー混入によって改善されたが、同様に粉末ポリマーの種類によって改善効果に差が認められ、普通セメントとの組合せの場合、Va・Veova系のA、EVA系のB、SBR系のCおよびPAE系のFでは、ほぼ同等の改善効果がみられ、 2N/mm^2 以上の高い付着強度を示した。

一方、同じPAE系の粉末ポリマーでも、Dで 0.5N/mm^2 前後、およびPAE系粉末ポリマーEで 1N/mm^2 前後と改善効果が低かった。

また、超速硬セメントとの組合せの場合、PAE系の粉末ポリマーDおよびEのいずれも改善効果が高く、他の粉末ポリマー、Va・Veova系のA、EVA系のB、SBR

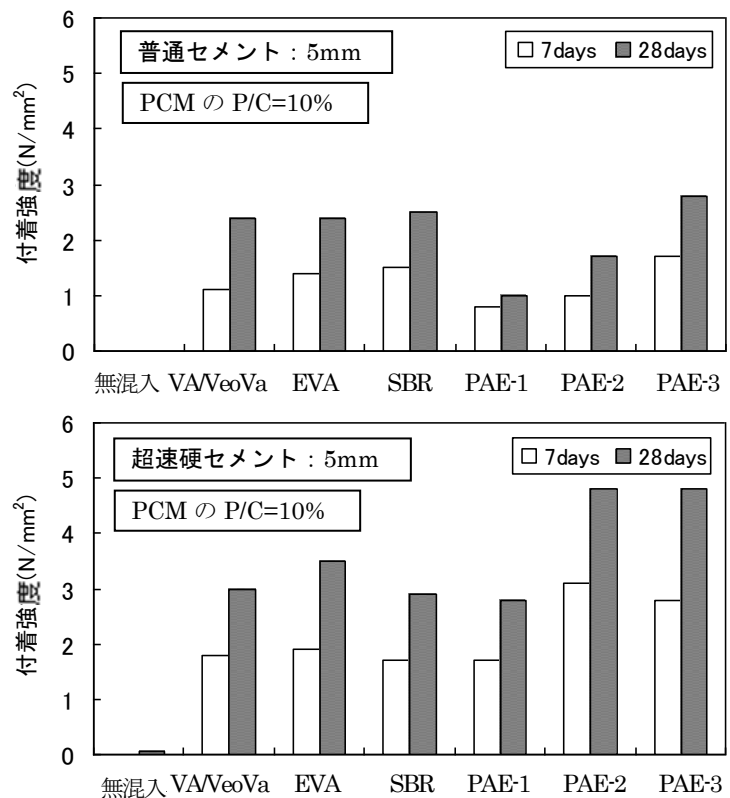


図 4.3.5 ポリマー無混入モルタルおよび PCM の付着強さ (標準板 : 35°C , $25\%\text{RH}$)

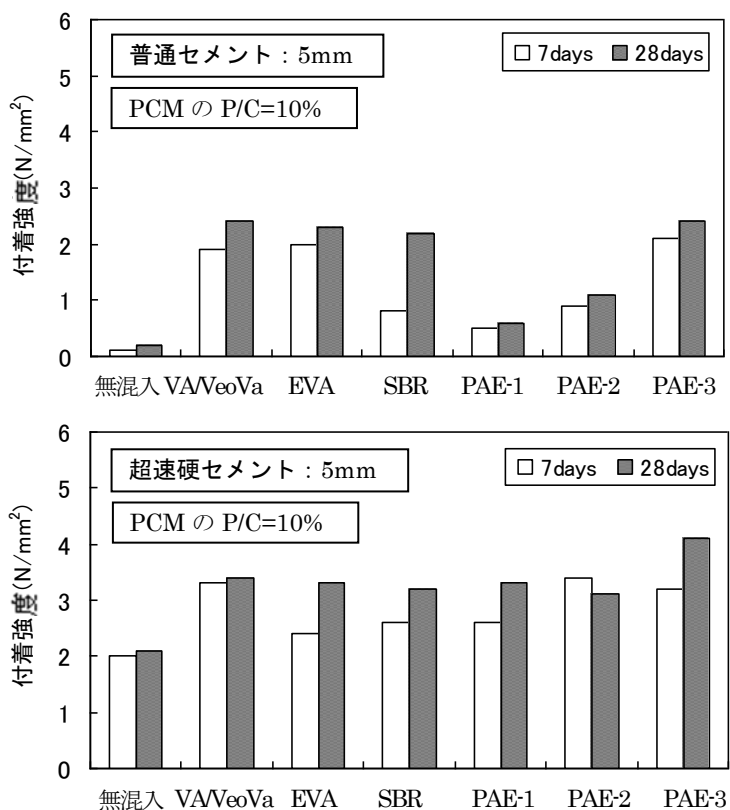


図 4.3.6 ポリマー無混入モルタルおよび PCM の付着強さ (標準板 : 20°C , $50\%\text{RH}$)

系の C と同等の 3N/mm^2 前後の付着強度を示した。PAE 系の F は、それ以上の改善効果を示し、約 4N/mm^2 の高い付着強度を示した。VA/VeoVa 系の粉末ポリマーを P/C で 5～10% 混入することによりモルタルの保水係数が 30～50% 向上することが確認されており、これらの付着強度の改善効果は粉末ポリマーの混入により PCM の保水性が向上し、ドライアウトが抑制され、また湿度が低い場合でも水和に必要な水が残存したためと考えられる。

写真 4.3.1 は材齢 28 日におけるポリマー無混入モルタルおよび PCM (A10%) の電子顕微鏡観察結果を示す。温度 35°C 、湿度 25%RH で養生されたポリマー無混入モルタルは温度 20°C 、湿度 100%RH で養生されたポリマー無混入モルタルおよび温度 20°C 、湿度 60%RH で養生された PCM に比べて、セメント粒子がほとんど水和しておらず、明らかにドライアウトを起こしている形跡が認められる。

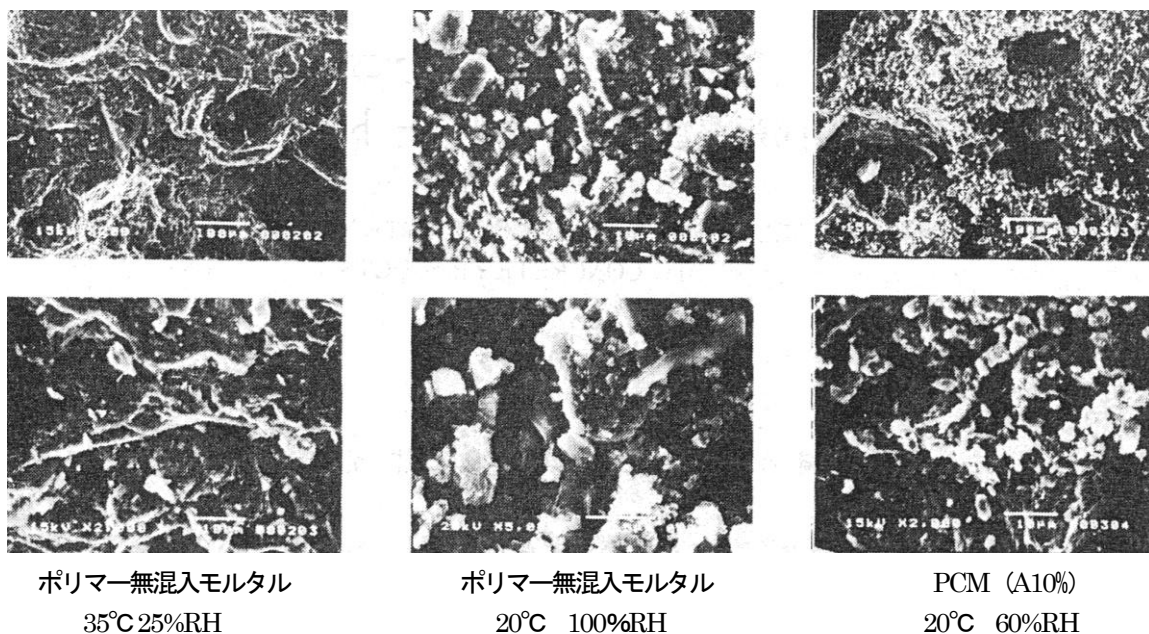


写真 4.3.1 各種養生条件下におけるポリマー無混入モルタルおよび PCM の電子顕微鏡観察結果

4.4 本章のまとめ

PCM 系断面修復材に用いられるポリマーには液状のポリマーディスパージョンと粉末ポリマーがあるが、最近では現場計量の手間を省き、かつ計量ミスが生じないように粉末ポリマーがプレミックスされた PCM 系断面修復材が主流を占めている。本章では粉末ポリマーを用いることを前提とした PCM 系断面修復材の開発を目的に、曲げ・引張強度、吸水性、遮塩性、中性化抵抗性および乾燥収縮等の基礎性状について既往の文献調査を行った結果を 4.2 節に示し、またコンクリート下地との付着強度に関して実験を行った結果を 4.3 節に示し、粉末ポリマー混入の効果を明らかにした。

4.2 節で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 液状の水性ポリマーディスパージョンを用いた場合と同様に、P/C の増加とともに曲げおよび引張強度は相当に増大し、その効果は、曲げ強さについては、粉末ポリマーとポリマーディスパージョンでほぼ同等で、引張強さについては、粉末ポリマーのほうが若干劣る。粉末ポリマーを用いた PCM の圧縮強さは曲げ強さほどは改質されず、粉末ポリマーのガラス転移温度 (T_g) の影響が少しあり、 T_g の高いものほど高い圧縮強さを示す。
- 2) P/C の増加とともに吸水率も低下するが、その効果はポリマーディスパージョンに比べてやや小さく、P/C の増加とともに Cl⁻ 浸透深さも小さくなるが、その効果はポリマーディスパージョンに比べてほとんど変わらない。粉末ポリマーを用いた PCM の中性化深さは、P/C の増加とともに中性化深さも小さくなり、P/C=20%の粉末ポリマーを用いた PCM の中性化深さはポリマー無混入モルタルの 1/3~2/3 となり、粉末ポリマーの効果はポリマーディスパージョンに比べてほとんど変わらない。
- 3) 粉末ポリマーを用いた PCM の乾燥収縮はポリマーディスパージョンを用いた PCM よりも相当に大きいですが、収縮低減剤と粉末消泡剤を併用することによって、ポリマー無混入モルタルと同等レベルまで乾燥収縮を低減できる。

4.3 節で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 吸水率の大きい下地でも施工前に水打ちを行うことにより、付着強度は相当に改善される可能性がある。ポリマー無混入モルタルでは施工厚が 2mm と薄くなると、5mm および 10mm に比べて付着強度が著しく低下した。湿度が十分に高い環境下で養生したポリマー無混入モルタルの付着強度は、温度に関係なく高かった。逆に、湿度が低くなるほど、付着強度は低下する傾向が見られた。
- 2) セメントモルタルの付着強度は、粉末ポリマーの種類に関わらず、その混入によって改善されたが、その改善効果はセメントの種類と粉末ポリマーの組合せによって異なった。普通セメントを用いた場合の付着強度は、粉末ポリマーを混入しても、モルタルの施工厚に影響され、施工厚が薄くなるほど付着強度が低くなる傾向が認められたが、超速硬セメントを用いた場合には、モルタルの施工厚にほとんど影響されなかった。
- 3) 温度 35℃、湿度 25%RH の高温・低湿度の環境下における PCM の付着強度は P/C=10%で、粉末ポリマーの種類に関わらず樹脂混入による改善効果が認められた。粉末ポリマーの種類およびセメントの種類によって改善効果に差が認められた。温度 20℃、湿度 50%RH の常温・低湿度の環

境下でも同様に、粉末ポリマー混入によって改善されたが、同様に粉末ポリマーの種類およびセメントの種類によって改善効果に差が認められた。

【第4章の参考文献】

- 1) 窪川豊之，松里広昭，柿澤正伸，“再乳化形粉末ポリマーを用いたポリマーセメントモルタルの性質”，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.750-755（1996）
- 2) 大濱嘉彦，“よくわかる「ポリマーセメント/ポリマーコンクリート」の基本と応用”，pp.118-120（2007）（株）建築技術
- 3) D.G.Walters：VAE redispersible-powder hydraulic-cement admixtures, Concrete International, Vol.14, No.4, pp.30-34(1992)
- 4) Y.Ohama, K.Demura and W.Kin：Properties of Polymer-modified mortars using redispersible polymer powders, Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in concrete, pp.81-90, Chuncheon Korea(1994)
- 5) 大濱嘉彦，出村克宣“ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート”，pp.53-54（2002）（株）シーエムシー出版
- 6) 大濱嘉彦，出村克宣，金完基，“再乳化形粉末ポリマー混入ポリマーセメントモルタルの性質”，セメント・コンクリート論文集，No.48，pp.796-801(1994)
- 7) 金完基，大濱嘉彦，出村克宣，“再乳化形粉末ポリマー混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さに及ぼす粉末消泡剤の混入効果”，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.744-749(1996)
- 8) 若杉三紀夫，山本高広，大崎敬一“再乳化形粉末ポリマーを用いたポリマーセメントモルタルの付着性状”，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.900-905(1997)
- 9) 阿部宏，丸一俊雄，平居孝之，“ポリマーセメント系接着材によるモルタル塗り継ぎの接着性に関する研究”，セメント・コンクリート論文集，No.52，pp.864-871（1998）

第5章 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発

5.1 はじめに

セメント混和用ポリマーは，どの種類のものでも多量に添加するとモルタルにある程度の柔軟性を付与することができるが，特にアクリル（PAE）系樹脂エマルジョンで軟質成分を多く含むモノマーから合成されたものは柔軟性に優れる．代表的な柔軟形の PAE 系ポリマーディスパージョンの性質を表 5.1.1 に示す¹⁾．柔軟形の PAE 系ポリマーディスパージョンには，純アクリル系とスチレン・アクリル系のものがあり，電荷のタイプからもアニオン性，カチオン性およびノニオン性のものがある．カチオン性のものにはモノマー自体がカチオン性のものとカチオン性の界面活性剤の添加による

表 5.1.1 代表的な柔軟形 PAE 系ポリマーディスパージョンの性質¹⁾

記号	種類	外観	固形分 (%)	pH	比重	粘度 (mPa・s)	MFT* (°C)	Tg** (°C)	電荷
A	アクリル	乳白色	50	8.5	1.02	100	0	-20	アニオン
B-1	アクリル	乳白色	60	2		500	0	-20	カチオン
B-2	アクリル	乳白色	60	2		500	0	-10	カチオン
B-3	アクリル	乳白色	60	2		700	0	0	カチオン
C-1	アクリル	乳白色	55	7		1000～1500	0		ノニオン
C-2	アクリル	乳白色	55	7		1000～1500	0		ノニオン
D-1	アクリル	乳白色	50	4.5		1500≥	0	-5	カチオン
D-2	アクリル	乳白色	50	4.5		500≥	0	-20	カチオン
E	スチレン・アクリル	乳白色	60	6.5		2500	0	-30	カチオン
F	スチレン・アクリル	乳白色	57	6.5～9.0	1.05	200～2000	0		アニオン

*MFT：最低成膜温度，**Tg：ガラス転移温度

ものがあり，同じカチオン性でもその特性が異なる．

PAE 系ポリマーディスパージョンは硬質成分モノマーと軟質成分モノマーから共重合され，それらのモノマーの種類と構成比率（共重合率）により様々なポリマーディスパージョンが作りだされる．一般的に硬質成分モノマーとして，スチレン（St）やメチルメタクリレート（MMA）を，軟質成分モノマーとしてブチルアクリ

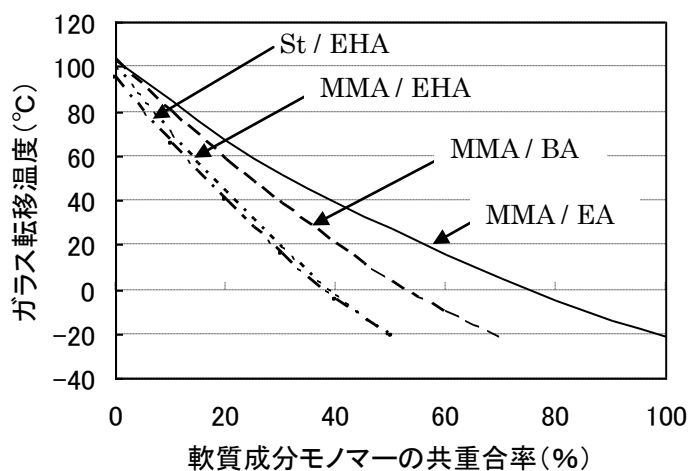
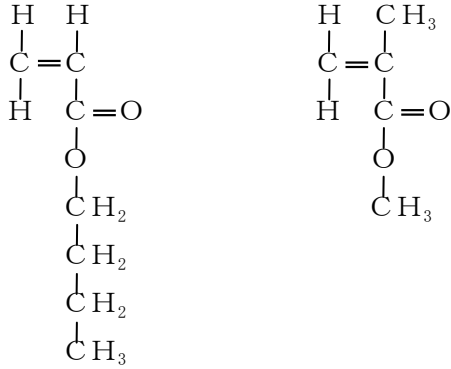


図 5.1.1 軟質成分モノマーの共重合率とガラス転移温度 Tg の関係²⁾

レート (BA) や 2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) を選んで組み合わせたものが多い。図 5.1.1 は軟質成分モノマーの共重合率とガラス転移温度 (Tg, 標準的なポリマーディスパーションでは最低成膜温度に一致する) の関係を示す²⁾。常温で使用するポリマーディスパーションの最低成膜温度 (MFT) は 0℃以上に設定されるので、図 5.1.1 によれば、硬質成分モノマーと軟質成分モノマーの比率は半分前後である²⁾。

柔軟形ポリマーディスパーションの構成比率は、これと異なり軟質成分が 70% 以上の比率で合成され、Tg がきわめて低いものとなる²⁾。軟質成分モノマーとなるアクリレートは、図 5.1.2 に示すようにカルボニル基に隣接する α 位に水素を有し、分子構造上回転の自由があるが、α 位にメチル基を有すメタクリレートは立体障害により回転の自由が拘束される。それゆえメタクリレートは硬質、アクリレートは軟質の性質を帯びる¹⁾。

表 5.1.2 に示すようにアクリレートはメタクリレートに比べて伸び率が高く、引張強度は低い。また側鎖のエステル基の炭素数が多くなるほど伸び率が高く、引張強度は低くなる。炭素数がアクリレートの場合は 8、メタクリレートの場合は 12 までこの傾向がみられ、それを超すと側鎖の結晶性の上昇など他の要因が作用して、傾向が逆になる。PAE 系ポリマーディスパーションの耐アルカリ性および耐水性は軟質成分のアルキル基が、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルと高級になるにつれて向上する³⁾。



ブチルアクリレート メチルメタクリレート
(BA : 軟質成分) (MMA : 硬質成分)

図 5.1.2 アクリルモノマーの分子構造

表 5.1.2 ポリメタクリレートとポリアクリレートの性質³⁾

アクリル系ポリマーの種類		引張強度 (psi)	伸び率 (%)
ポリメタクリレート	メチルメタクリレート (MMA)	9000	4
	エチルメタクリレート (EMA)	5000	7
	ブチルメタクリレート (BMA)	1000	230
ポリアクリレート	メチルアクリレート (MA)	1000	750
	エチルアクリレート (EA)	33	1800
	ブチルアクリレート (BA)	3	2000

5.2 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の基礎物性

5.2.1 試験目的

柔軟形の PAE 系ポリマーディスパーションを用いた PCM 系表面被覆材の基礎物性として、ポリマーの種類とポリマーセメント比 (P/C)、試験温度、粉体中のセメントと細骨材の比率および骨材の粒径等の各要因が塗膜の伸び、引張強度、透水性、透湿性、塩化物イオン透過性および中性化抑制効果に与える影響を調べた⁴⁾。

5.2.2 試験方法

1) 使用材料と試験体の作製

普通、早強ポルトランドセメント（以下普通、早強セメントと略記）および超速硬セメントの 3 種類のセメントについて予備試験を、後述する 2) 測定方法の①伸び率および引張強度と同じ要領で行い、伸び率を測定した結果、超速硬セメントでは全く伸び率が得られず、また早強セメントでは普通セメントより伸び率が低かったため、セメントとしては JIS R 5210 に規定される普通セメントを用いた。細骨材としては主として珪砂 7 号を用い、細骨材の粒度の影響を調べる実験には比較として珪砂 6 号および 8 号を使用した。使用した珪砂の性質を表 5.2.1 に示す。また本実験で使用した 3 種類の柔軟形 PAE 系ポリマーディスパーションの性質を表 5.2.2 に示す。

表 5.2.1 珪砂の性質

珪砂の種類	フルイ通過分 (%)			粗粒率	吸水率 (%)	比重	塩化物イオン量 (%)
	0.5mm	0.3mm	0.15mm				
6 号	100	53	7	1.44	0.67	2.59	0.001>
7 号		100	52	0.48	0.67	2.59	0.001>
8 号		100	99	0.01	0.67	2.59	0.001>

表 5.2.2 柔軟形 PAE 系ポリマーディスパーションの性質

記号	ポリマーの種類	外観	固形分 (%)	pH	比重	粘度 (mPa・s)	MFT (°C)	Tg (°C)	電荷
A	アクリル	乳白色	50	8.5	1.02	100	0	-20	アニオン
C-1	スチレン・アクリル	乳白色	55	7.1	1.03	1200	0	—	ノニオン
F	スチレン・アクリル	乳白色	57	7.7	1.05	1000	0	—	アニオン

供試体は温度 20℃、相対湿度 80%以上の室内で作製し、翌日から温度 20℃、相対湿度 60%の室内で所定の材齢まで気中養生した。P/C の高い配合のものは普通セメント、細骨材および柔軟形ポリマーディスパーションだけで作製し、P/C が低く固練りとなるような場合には適量の水を加えて、練り上がりの粘度がローラー塗布や吹付け作業性を確保できる粘度、4000～10000 mPa・s になるよう

に調整した．伸び率，引張強さ，透湿性および塩化物イオン透過性試験には成形時の膜厚で 1.5mm（乾燥時 1.2mm）の遊離塗膜を，透水性および中性化促進試験にはモルタル板下地に成形時の膜厚が 1.5mm（乾燥時の膜厚 1.2mm）になるように塗布したものを供試体とした．モルタル板の配合は JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準拠して作製し，28 日間以上温度 20℃，相対湿度 60% RH で養生したものを，塗布前日に温度 20℃，相対湿度 60%の室内に 24 時間静置して表面を乾燥させて使用した．試験項目ごとの試験体の形状と養生条件を表 5.2.3 に示す．

表 5.2.3 試験体の形状と養生条件

試験項目	試験体の形状	養生温度と湿度	養生期間
伸び率	遊離塗膜 (乾燥時の膜厚 1.2mm)	温度 20℃ 相対湿度 60%	7 日間
引張強度			
透水性	モルタル基板 (2.1kg/m ² ，ハケ 2 回塗り)		28 日間
透湿性	遊離塗膜 (乾燥時の膜厚 1.2mm)		28 日間
塩化物イオン透過性	遊離塗膜 (乾燥時の膜厚 1.2mm)		28 日間
中性化阻止性	モルタル基板 (2.1kg/m ² ，ハケ 2 回塗り)		1 日間

2) 測定方法

①伸び率および引張強度

温度 20℃，相対湿度 60%の気中で 7 日間標準養生した柔軟形 PCM の遊離塗膜から，JIS K 6251（加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方）の 4（試験片）に規定するダンベル 1 号形（図 5.2.1）を作製し，所定の温度で伸び率および引張強度を測定した．引張速度は 20mm/min とし，伸び率は，破断時の標線間の測定値を初期値で除して求めた．

②透水性

モルタル板を下地とし柔軟形 PCM を塗布後，28 日間標準養生した．透水量の測定は JIS A 6909（建築用仕上塗材）の 7.12（透水試験 B 法）に従った．

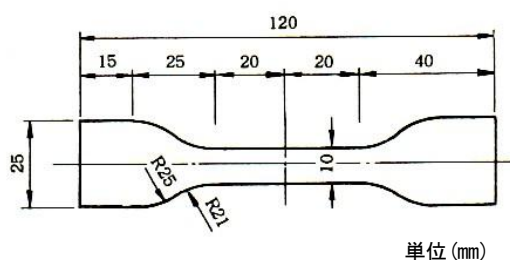


図 5.2.1 伸び率および引張強度試験の試験体（ダンベル 1 号形）

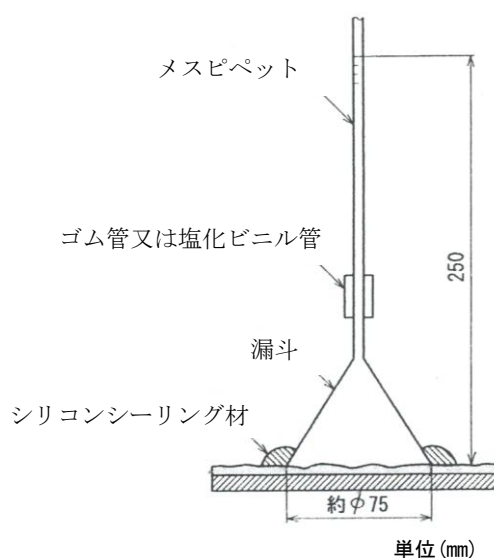


図 5.2.2 透水性試験装置

③透湿性

28日間標準養生した柔軟形 PCM の遊離塗膜を供試体とし、JSCE-K 522 のアルミカップ法に従って図 5.2.3 に示すように、吸湿剤を封入して、温度 40℃、湿度 90%RH の雰囲気下で外部からアルミカップ内に入る透湿度を測定した。

④塩化物イオン透過性

28日間養生した柔軟形 PCM の遊離塗膜を供試体とし、日本道路協会が定める遮塩性試験方法に従って図 5.2.4 に示す試験装置を用いて一方のセルに 3%食塩水を、他方のセルに蒸留水を満たし、蒸留水側に侵入する塩化物イオン量を測定した。

⑤中性化阻止性

温度 20℃、湿度 85%RH の条件下で、4×4×16cm モルタル供試体（JIS 配合、28日間標準養生）の全面（6面）に柔軟形 PCM を被覆し、温度 20℃、湿度 65%RH の気中で1日間養生し、その後、中性化促進槽（温度 30℃、湿度 60%RH、CO₂ 濃度 5%）に保存し、所定の材齢で供試体を割裂し、断面にフェノールフタレイン 1%溶液を噴霧して中性化深さを測定した。

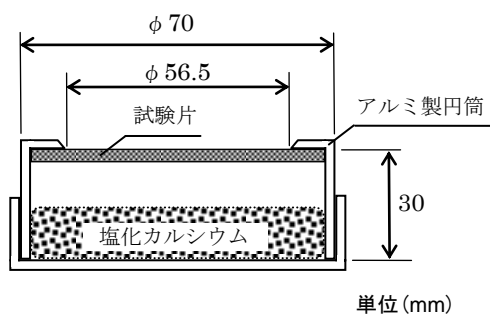


図 5.2.3 透湿性試験体

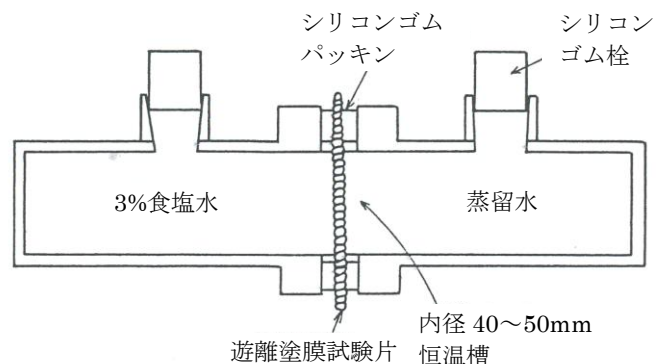


図 5.2.4 塩化物イオン透過性試験装置

5.2.3 試験結果および考察

図 5.2.5 および図 5.2.6 に示すように柔軟形 PCM の伸び率は P/C の増加に伴って大きくなるが、引張強度は一定の P/C までは増加し、それ以上では逆に低下する傾向がみられた。最大の引張強度を示す P/C は柔軟形ポリマーの種類によって異なった。図 5.2.7 に示すように柔軟形 PCM は、20℃の常温付近で最も高い伸び率を示し、それより温度が高くなっても、低くなっても伸び率は低下した。一方、引張強度は図 5.2.8 に示すように温度が高くなるに伴って低下し、-20℃から 20℃の間の低下率が大きかった。

普通セメントと細骨材（珪砂 7 号）から構成される粉体に対して、柔軟形 PAE 系ポリマーディスページョンの割合（ポリマー/粉体比）を 25%に固定し、粉体中のセメント量を変化させた場合の塗膜の伸び率と引張強度の関係を図 5.2.9 および図 5.2.10 に示す。粉体中のセメント量が多くなるほど伸び率は低下し、逆に引張強度は増加する傾向が認められた。

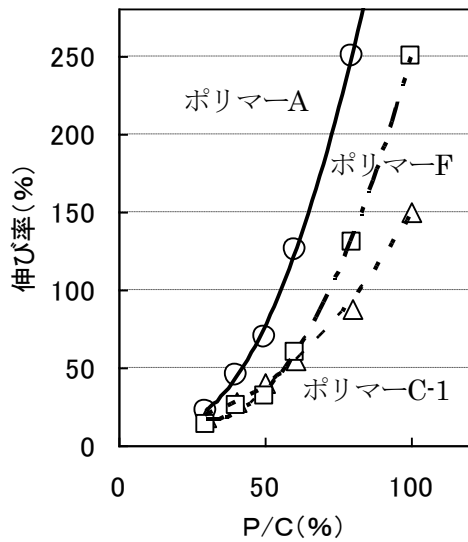


図 5.2.5 P/C と伸び率の関係

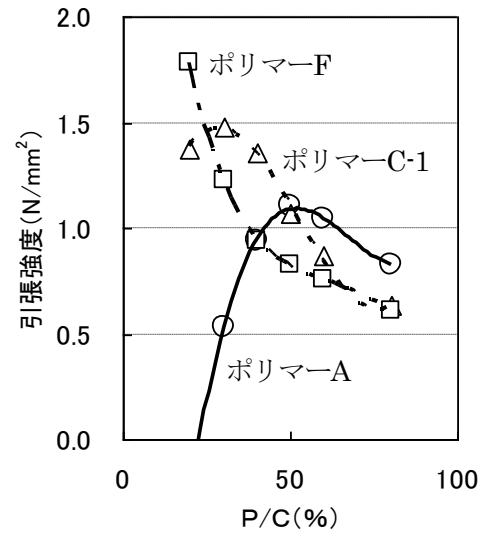


図 5.2.6 P/C と引張強度の関係

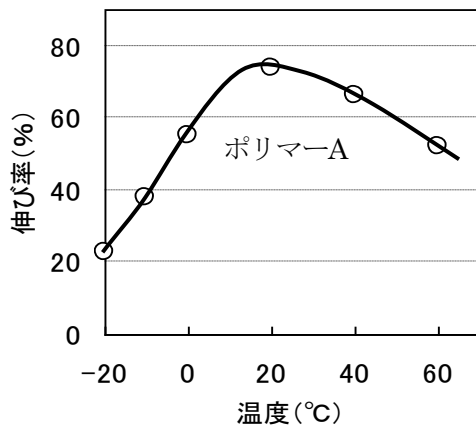


図 5.2.7 温度と伸び率の関係

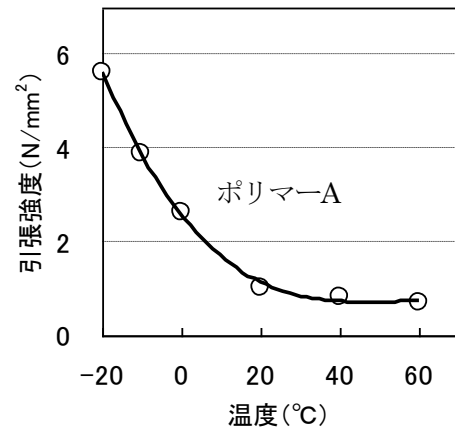


図 5.2.8 温度と引張強度の関係

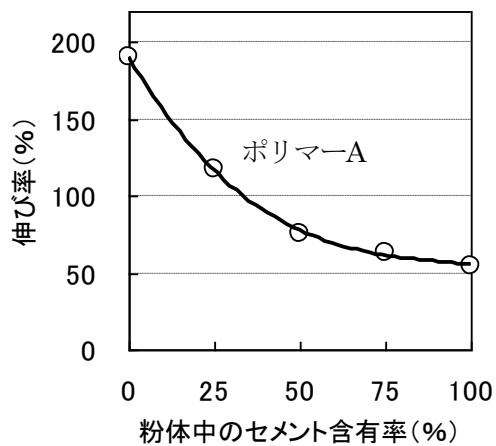


図 5.2.9 粉体中のセメント量と伸び率の関係

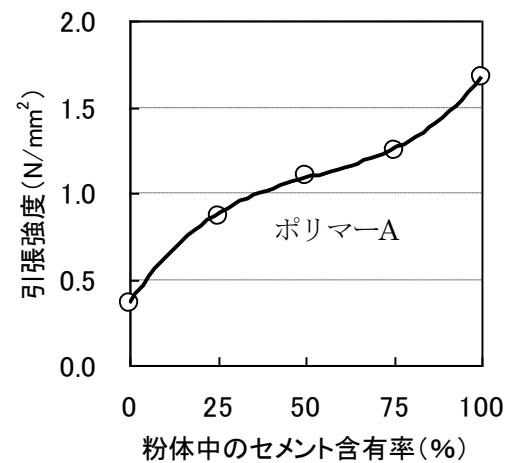


図 5.2.10 粉体中のセメント量と引張強度の関係

粉体中の骨材の粒度（粗粒率）と塗膜の伸び率および引張強度の関係を表 5.2.4 に示す。骨材の粒度は伸び率および引張強度に影響し、骨材の粗粒率が小さくなるに従って伸び率は低下し、引張強度は増加する傾向が認められた

P/C と透水性、透湿性および塩化物イオン透過性の関係を図 5.2.11、図 5.2.12 および図 5.2.13 に示す。透水性、透湿性および塩化物イオン透過性のいずれも、P/C の増加に伴って低下し、P/C が 30% を越えるとほぼ一定の値に収束する傾向を示した。これはポリマーフィルム相の比重が 1.1 前後、セメント水和物および未水和物の比重が 3.1 前後、細骨材の比重が 2.6～2.9 であることを考慮すると、P/C が 30% 以上で体積的にポリマーフィルム相がセメントの水和物と未水和物および細骨材の間隙を完全に覆う「Co-matrix 相」を形成するためと考えられる。一般に硬質タイプのポリマーディスパーションの粒子はガラス転移温度 T_g が高く、硬いため水分蒸発時に粒子変形が不十分で空隙部を生じやすいのに対して、柔軟形ポリマーディスパーションの粒子は、軟らかく粒子同士が融着しやすいので緻密なポリマーフィルム相を形成するものと考えられる。

表 5.2.4 粉体中の骨材の粒度と
伸び率および引張強度の関係

珪砂の種類	粗粒率	伸び率 (%)	引張強度 (N/mm ²)
6 号	1.44	83	0.79
7 号	0.48	75	1.10
8 号	0.01	54	1.45

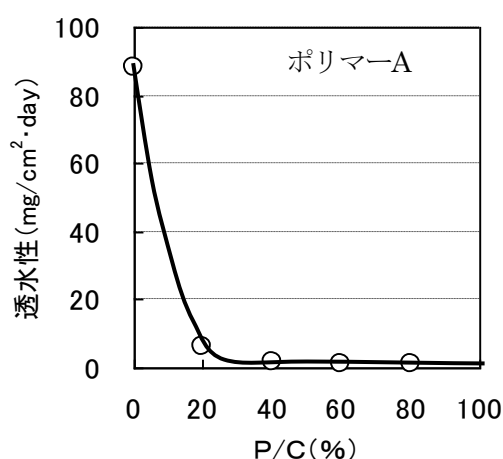


図 5.2.11 P/C と透水性の関係

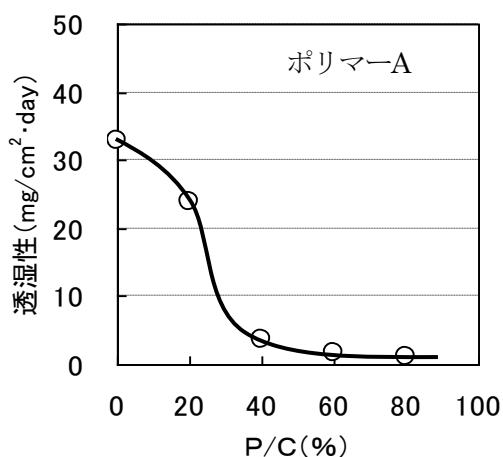


図 5.2.12 P/C と透湿性の関係

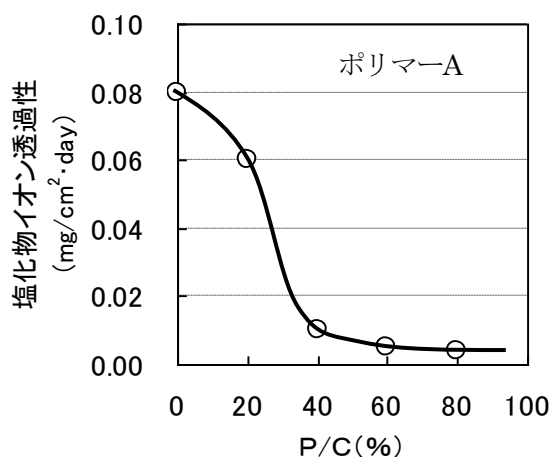


図 5.2.13 P/C と塩化物イオン透過性の関係

無処理, P/C=10%および 50%の柔軟形 PCM で全面塗布した供試体の中性化促進試験結果を図 5.2.14 に示す. 無処理の場合と P/C=50%の柔軟形 PCM 系表面被覆材で塗布した場合の中性化速度係数を求めると, 無処理が $1.89\text{mm}\cdot\text{day}^{0.5}$, P/C=50%の柔軟形 PCM の被覆で $0.1\text{mm}\cdot\text{day}^{0.5}$ となり, 中性化速度係数が約 1/20 に低減されていた.

柔軟形 PCM の被覆による中性化抑制効果のメカニズムも, 前述した水, 水蒸気および塩化物イオンに対する場合と同様な遮断性が炭酸ガスにも作用することによるものと考えられる.

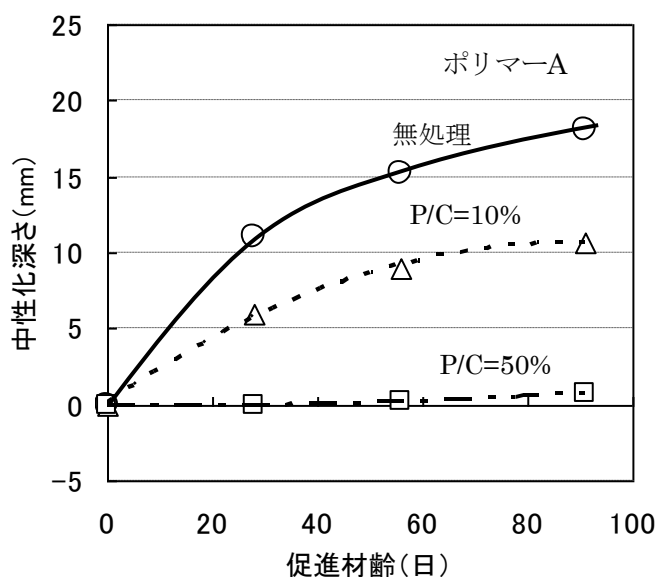


図 5.2.14 柔軟形 PCM 被覆の中性化促進試験結果

5.3 柔軟形ポリマーセメントモルタル系表面被覆材の ASR 膨張抑制効果

5.3.1 試験目的

柔軟形 PCM は P/C の調整で, 透湿性を任意に制御できることが分かったので, 本実験では, 透湿性の異なる 5 種類の柔軟形 PCM を試作し, 透湿性の違いが ASR 膨張抑制にどのように影響を与えるかを調べた. 試作した柔軟形 PCM の基礎物性として, 防水性, 透湿性, ひび割れ追従性および付着強度を確認した. 次に ASR 反応性骨材を用いて作製したコンクリート供試体に, その 5 種類の柔軟形 PCM 系表面被覆材を塗布して, 屋外環境下 (大阪市内) に暴露して ASR 膨張挙動を調べた⁵⁾.

5.3.2 試験方法

1) 使用材料

使用したポリマーディスパージョンは, 柔軟形の PAE 系で, その性質を表 5.3.1 に示す. セメントとして JIS R 5210 に規定される普通セメントを, 細骨材として珪砂 7 号を用いた. また本実験に用いた柔軟形 PCM はある程度のひび割れ追従性があり, 透水性および透湿性が段階的に変化してゆく P/C の範囲を選定し, P/C=0.50, 0.525, 0.55, 0.65 および 0.75 の 5 通りとした. 柔軟形 PCM の配合を表 5.3.2 に示す.

表 5.3.1 ポリマーディスパージョンの性質

種類	外観	固形分 (%)	比重	粘度 (mPa·s)	ガラス転移温度 (°C)	最低成膜温度 (°C)
PAE 系	乳白色	50.0	1.02	100	-25	0

表 5.3.2 柔軟形 PCM の配合

No	配合比		配合量 (g)			
	P/C	W/C	セメント	細骨材	ポリマー ディスパージョン	水
1	0.50	0.68	500	500	500	90
2	0.525	0.67	500	500	525	70
3	0.55	0.64	500	500	550	45
4	0.65	0.68	500	500	650	15
5	0.75	0.75	500	500	750	0

2) 基礎物性試験

柔軟形 PCM の基礎物性として、透水性、透湿性、ひび割れ追従性および付着強さを測定した。ひび割れ追従性の目安として遊離塗膜の伸び率を測定した。各試験に用いた試験体の種類、作製要領、養生および準拠した試験規格等の概要を表 5.3.3 に示す。透水試験は図 5.2.2 に示す試験装置を用い、透湿試験は図 5.2.3 に示す透湿カップと吸湿剤を用いて、伸び率は図 5.2.1 に示すダンベル形の試験片を用いて、付着強さは 4×4cm の切り込み面に対して建研式引張試験機を用いて測定した。

表 5.3.3 基礎物性試験の概要

試験項目	試験体の形状	養生	準拠した試験規格等
透水性	モルタル基板 (2.1kg/m ² , ハケ 2 回塗り)	温度 20℃ 相対湿度 60% の空气中で 7 日間	JIS A 6909
透湿性	モルタル基板 (2.1kg/m ² , ハケ 2 回塗り)		JIS Z 0208
ひび割れ追従性 (伸び率)	遊離塗膜 (乾燥時の膜厚 1.2mm)		JIS K 6251
付着強さ	コンクリート基板 (2.1kg/m ² , ハケ 2 回塗り)		建研式引張試験機

3) 屋外暴露試験 (ASR 膨張挙動)

供試体に用いたコンクリートの配合を表 5.3.4 に示す。ASR 反応性骨材として表 5.3.5 に示す安山岩を使用し、アルカリはコンクリートのフレッシュ時の性状や硬化後の強度への悪影響を避けるために、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムおよび亜硝酸ナトリウムを等量で混合し、添加量は ASR 膨張を促進させるための予備実験により決定した R₂O 換算で、8kg/m³ (セメント中の 0.62%を含む) とした。

供試体寸法は 7.5×7.5×40cm とし、温度 20℃、相対湿度 60%RH で打設し、24 時間後に脱型して温度 40℃、相対湿度 100%RH でコンクリート供試体の膨張率が 0.05%となるまで促進養生を行った。その後、供試体の表面水分率が 6～8%になるまで乾燥させ、柔軟形 PCM の塗布を行った。使用

した表面被覆材は、表 5.3.2 に示す 5 種類の柔軟形 PCM で、その塗布仕様は、2 回塗りで合計 2.1kg/m^2 とした。表面被覆材の塗布終了後、大阪市内の自然暴露環境下で養生して、長さ変化率および質量変化率の測定を行った。

表 5.3.4 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	空気量 の範囲 (%)	単位量 (kg/m ³)					TR ₂ O (kg/m ³)	AE 剤 (g/m ³)
			水	セメント	細骨材	粗骨材			
						反応性	非反応性		
54.3	43.9	4±1	190	350	749	494	472	8	10.5

表 5.3.5 反応性粗骨材の化学法およびモルタルバー法の試験結果

化学法		モルタルバー法	
Sc (mol/l)	Rc (mol/l)	3 ヶ月	6 ヶ月
650	219.5	0.220	0.261

5.3.3 試験結果および考察

1) 基礎物性

P/C と透水性の関係を図 5.3.1 に、P/C と透湿性の関係を図 5.3.2 に示す。透水性と透湿性はいずれも P/C の増加とともに小さくなり、透水性は P/C が 0.65 以上で落ち着いたのに対して、透湿性は 0.55 以上で落ち着く傾向を示し、若干閾値が異なった。

P/C と伸び率の関係を図 5.3.3 に、P/C と付着強さの関係を図 5.3.4 に示す。伸び率は、5.2 の実験結果と同様で P/C の増加とともに大きくなる傾向を示した。柔軟形 PCM の付着強さは試験時の塗膜の破断位置が塗膜部材であるので、「付着強さ＝塗膜の引張強さ」とみなせる。したがって本実験結果も 5.2 の実験結果と同様に、特定の P/C、今回は 0.525 で最大値を示した。

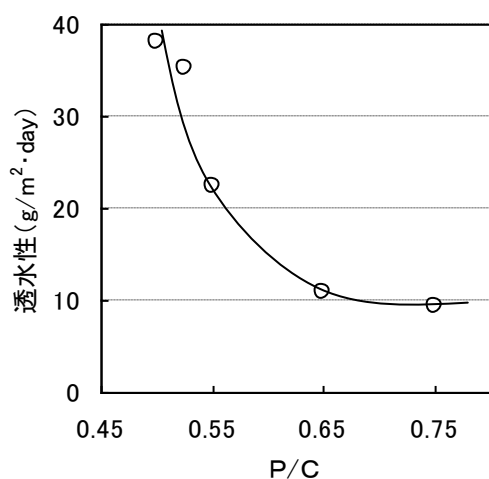


図 5.3.1 P/C と透水性の関係

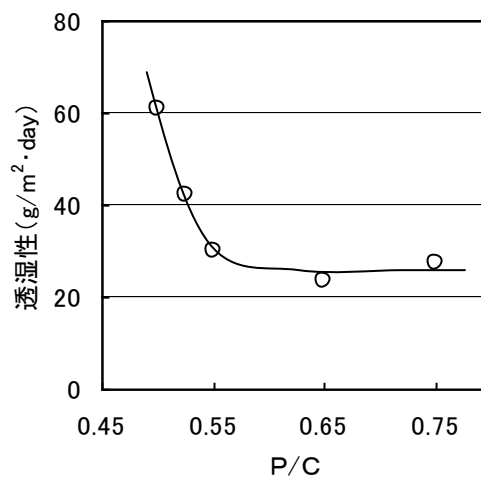


図 5.3.2 P/C と透湿性の関係

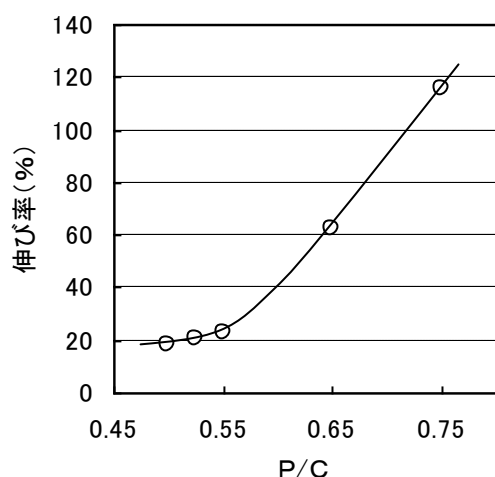


図 5.3.3 P/C と伸び率の関係

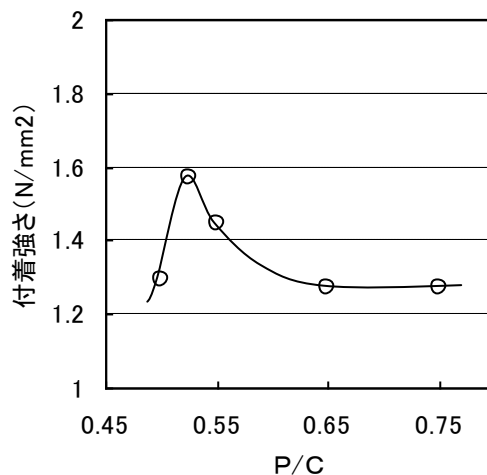


図 5.3.4 P/C と付着強さの関係

2) ASR 膨張の抑制効果

P/C が異なる，すなわち透湿性の異なる 5 種類の柔軟形 PCM を塗布した ASR 反応性コンクリート供試体の屋外暴露による ASR 膨張挙動を測定した結果を図 5.3.5 に示す．比較として，無処理およびエポキシ樹脂系塗料を塗布したものも測定した．材齢 308 日（44 週）まで測定を行っており，材齢 84 日（12 週）で段階的に ASR 膨張量が増えているのは，春から夏にかけての季節変動の影響と考えられる．無処理の供試体は約 0.1%（1000 μ ）の膨張量を示した．

エポキシ樹脂塗料を塗布した供試体は，初期には ASR 膨張抑制効果がみられたが，140 日（20 週）あたりから徐々に膨張が現れ，最終的には無処理とほぼ同じ ASR 膨張量を示した．これはエポキシ樹脂系塗料の塗布時に既に内在する水分によって ASR 膨張が進行し，膨張量が 400～500 μ をこすとコンクリート表面に微細な ASR 膨張ひび割れを生じ，エポキシ樹脂系塗料のひび割れ追従性の限界

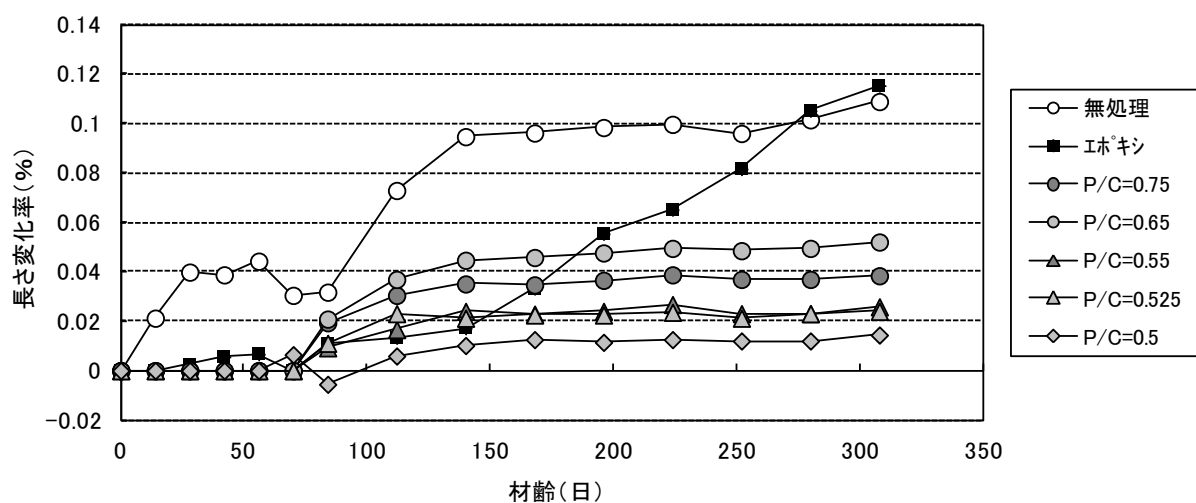


図 5.3.5 P/C（透湿性）の異なる柔軟形 PCM で表面被覆した ASR 反応性コンクリート供試体の屋外暴露試験結果

をこえるとその表面にひび割れを生じる．発生したひび割れから侵入した水分は逆に防水性の塗膜が水分の逸散を阻害し，コンクリートが乾燥しにくくなり，より ASR 膨張を促進させたものと推測される．一方，柔軟形 PCM を塗布したものは 0.01～0.05%（100～500 μ ）の ASR 膨張を示し，P/C の低い，すなわち透湿度の大きいものほど，ASR 膨張が小さくなる傾向がみられた．材齢 308 日（44 週）での膨張量と柔軟形 PCM の透湿度の関係を図 5.3.6 に示す．

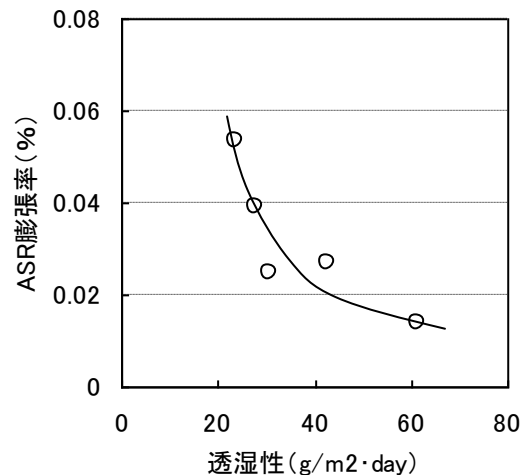


図 5.3.6 柔軟形 PCM の透湿性と ASR 膨張量の関係

5.4 本章のまとめ

5.1 節では，PAE 系ポリマーディスパージョンの合成原料である硬質成分モノマーと軟質成分モノマーの種類および構成比率がガラス転移温度に与える影響を示し，さらに，それらがポリマーフィルムの引張強さや伸び率に与える影響を示した．市販の柔軟形 PAE 系ポリマーディスパージョンは軟質成分モノマーが 70%以上の構成比率で製造され，軟質成分モノマーとしてはブチルアクリレートや 2-エチルヘキシルアクリレートが，硬質成分モノマーとしてはスチレンやメチルメタクリレート等が使用されている．

5.2 節では，柔軟形 PAE 系ポリマーディスパージョンを用いた PCM の基礎物性として，ポリマーの種類と P/C，養生温度，粉体中のセメント量と細骨材量の比率および骨材の粒径等の各要因が，柔軟形 PCM の伸び，引張強度，透水性，透湿性，塩化物イオン透過性および中性化抑制効果に与える影響を調べて以下の知見が得られた．

- 1) 柔軟形 PCM の伸び率は P/C の増加に伴って大きくなるが，引張強度は一定の P/C までは増加し，それ以上では逆に低下し，最大の引張強度を示す P/C は柔軟形ポリマーの種類によって異なる．
- 2) 粉体中のセメント量が多くなるほど伸び率は低下し，逆に引張強度は増加する．骨材の粒度は伸び率および引張強度に影響し，骨材の粒度が小さくなるに従って伸び率は低下し，引張強度は増加する．
- 3) P/C の増加に伴って透水性，透湿性および塩化物イオン透過性のいずれも低下し，P/C が 30%を越えるとほぼ一定の値に収束した．中性化速度係数は無処理に対して，P/C=50%の柔軟形 PCM 被覆で約 1/20 に低減されていた．

5.3 節では，P/C を 0.50～0.75 の間で任意に制御して，透湿性の異なる 5 種類の柔軟形 PCM を試作し，その基礎物性として，防水性，透湿性，ひび割れ追従性および付着強度を確認し，次に ASR 反応性コンクリート供試体に，その 5 種類の柔軟形 PCM 系表面被覆材を塗布して，大阪市内の屋外環境下に暴露し，ASR 膨張挙動を測定して透湿性の違いが ASR 膨張抑制に与える影響を調べて以下の結果が得られた．

- 1) 透水性と透湿性はいずれも P/C の増加に伴って低下し、その閾値は透水性が $P/C=0.65$ 以上で落ち着いたのに対して、透湿性は 0.55 以上で落ち着く傾向を示した。これらの試験結果は 5.2 節の試験結果と異なっていた。柔軟形 PCM の伸び率は、5.2 節の試験結果と同様に P/C の増加とともに大きくなる傾向を示した。柔軟形 PCM の付着強さは試験時の塗膜の破断位置が塗膜部材であるので、塗膜の引張強さとみなせれるため、5.2 節の試験結果と同様に、特定の P/C (0.525) で最大値を示した。
- 2) ASR 反応性コンクリート供試体の無処理が 0.1% (1000μ) 以上の膨張量を示したのに対して柔軟形 PCM 系表面被覆材を塗布したものは $0.01\sim 0.05\%$ ($100\sim 500\mu$) の膨張量で、かつ P/C の低い、すなわち透湿度の大きいものほど、ASR 膨張が小さくなる傾向がみられた。

【第 5 章の参考文献】

- 1) 若杉三紀夫：無機材料と高分子材料との新しい複合化技術，第 1 章-2 コンクリート用無機質弾性補修材，技術情報協会（1989）
- 2) 室井宗一：高分子ラテックス入門，p.143（1983）
- 3) Joseph A. Lavelle：Acrylic Latex-Modified Portland Cement, ACI Material Journal, Vol.85, No.1 pp.41-48（1988）
- 4) 若杉三紀夫，城英明，神本英喜，“弾性ポリマーセメントモルタルの諸物性について”，第 43 回セメント技術大会講演集，pp.702-707（1989）
- 5) Hideki Kamimoto, Mikio Wakasugi, “Effect of Coating with Flexible Polymer Modified Cement Mortar on Inhibition of Alkali Silica Reaction”, ASTM Symposium on Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixture and Mortar, pp.34-43(1992)

第 6 章 無機系複合表面処理工法の開発

6.1 シラン系含浸材の作用機構

無機系複合表面処理工法は、シラン系含浸材の撥水性を活かし、その欠点である紫外線劣化を柔軟形 PCM で被覆することにより補った工法で、その特長は防水性と適度な透湿性およびひび割れ追従性にあり、ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工法として開発された。シラン系含浸材はシリコーン系浸透形防水材に属し、図 6.1.1 に示すように他にシリコネート系およびシリコーン樹脂系がある¹⁾。最も歴史が古いのはシリコネート系で、1965 年に、次いでシリコーン樹脂系が 1966 年に開発され、シラン系は約 10 年遅れて 1978 年に商品化されている。

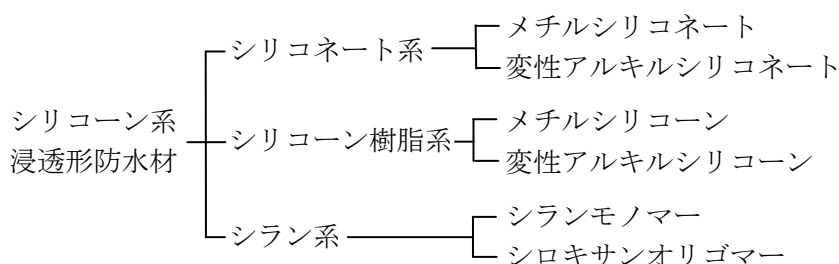


図 6.1.1 シリコーン系浸透形防水材の分類¹⁾

シリコネート系やシリコーン樹脂系浸透形防水材は打放しコンクリートやレンガ等の防水処理に用いられてきたが、浸透性に乏しい、耐アルカリ性や長期耐久性にやや弱い、塗布後 1～2 日以内に降雨があると白華を生じやすいなど使用上の制約条件が多かったため徐々にシラン系に移行し、現在ではシラン系が浸透形防水材の主流を占めている。

シランは $\text{Si}_n\text{H}_{2m+2}$ の化学式で表されるものの総称で、浸透形防水材に用いられるシランの基本構造は水素の代わりに疎水性のアルキル基や反応性のアルコキシル基を導入したアルキルアルコキシシラン $[\text{RSi}(\text{OR})_3]$ である。このシランモノマーあるいはこれを部分的に加水分解、縮合して得られるシロキサンオリゴマーを有機溶剤に溶かしたものがシラン系含浸材である。環境負荷の点から非溶剤化を指向して、シランをエマルジョン化した水溶液タイプ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾や 80%以上の高濃度品⁶⁾が開発されている。シランモノマー、シロキサンオリゴマー、シリコネートおよびシリコーン樹脂の構造式を図 6.1.2 に示す。

アルキルアルコキシシランモノマーまたはシロキサンオリゴマーの種類は多く、アルキル基の種類や分子量が異なると浸透性などの性質が変化する⁷⁾⁸⁾。一般にアルキル基の炭素数が少ないものほど浸透性は高くなるが、逆に揮発性が高くなり、耐アルカリ性も低下してくる。また分子量は、少ないものほど浸透性が高い。アルキル基の種類や分子量以外にも、シランの濃度、希釈する溶剤の種類、添加する界面活性剤の種類と添加量等によっても性質が変化する⁷⁾。

シラン系含浸材の主成分であるシランモノマーまたはシロキサンオリゴマー中のアルコキシル基はコンクリート中のアルカリ刺激により余剰水分と反応してシラノール基となり、活性シラノールを

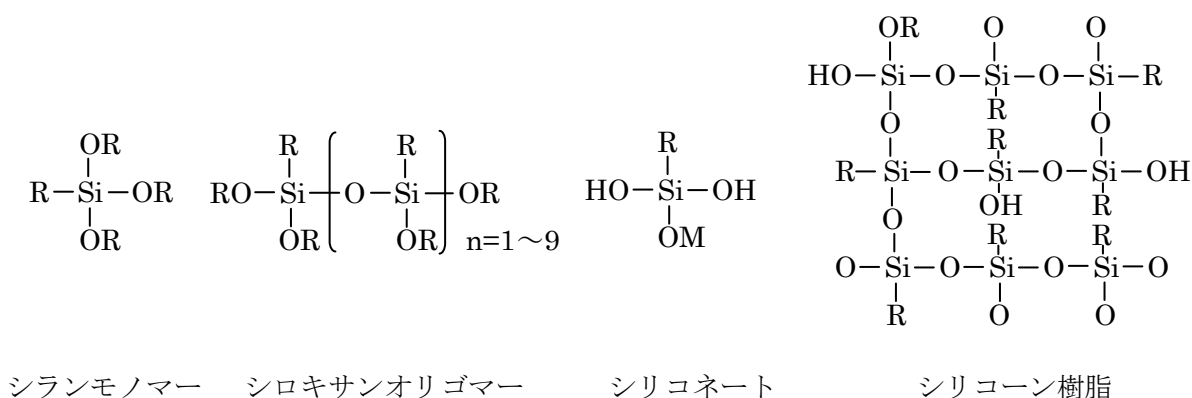


図 6.1.2 シリコーン系浸透形防水材の構造式

生成する．活性シラノールはコンクリート細孔表面でセメント水和物である水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物等の水酸基と反応して，シロキサン結合で結ばれる．さらに隣り合ったシランまたはシロキサンどうしが脱水縮合してコンクリート細孔表面に非常に薄いシリコーン樹脂層を形成する．この反応機構を図 6.1.3 に示す．しかし，活性シラノールは共有結合ではなく，図 6.1.4 にしめすような弱い水素結合で結ばれている可能性もあり，またアルキル基が炭素数の多い長鎖の場合には隣り合ったアルコキシ基どうしの脱水縮合反応は起こらない可能性もあり，反応機構の詳細については，今後の研究成果が待たれる．

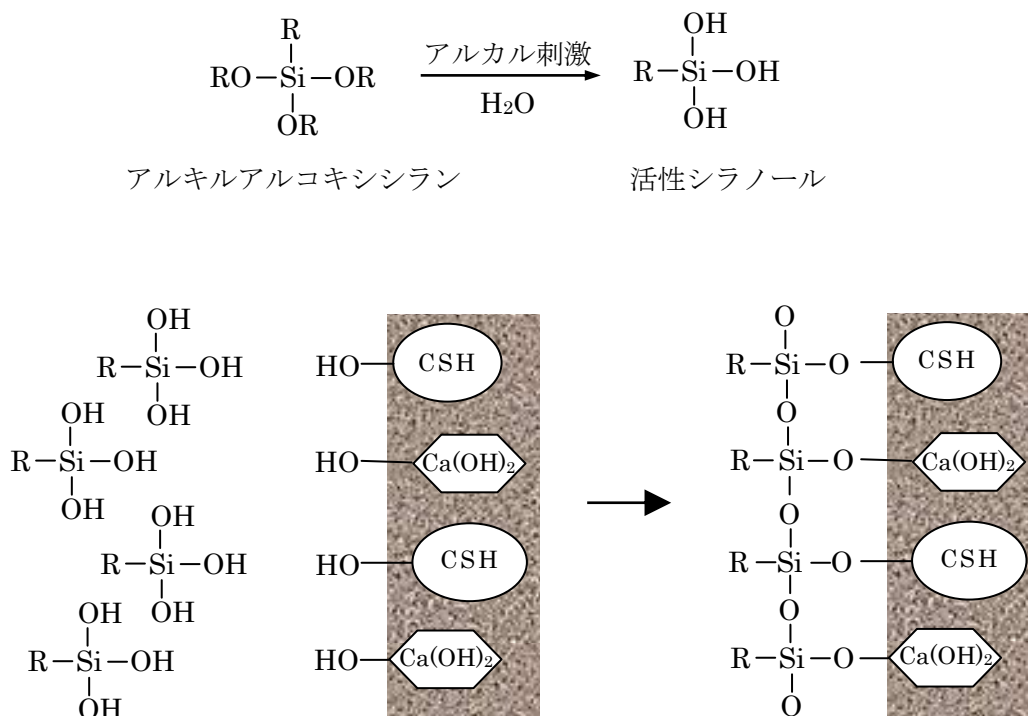


図 6.1.3 アルキルアルコキシシランのコンクリート細孔表面での反応メカニズム

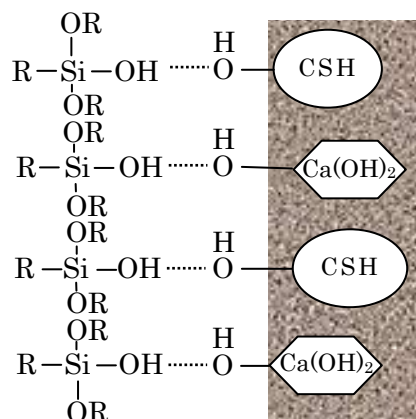


図 6. 1. 4 シランの弱い水素結合と隣り合ったアルコキシル基
が脱水縮合していない場合の模式図

いずれの反応メカニズムにしてもコンクリートの細孔表面には疎水性のアルキル基が並ぶために、撥水性を示すようになる。撥水の程度は図 6. 1. 5 に示すように接触角と関係し、接触角が大きくなるほど濡れにくくなる。シラン系含浸材を塗布したコンクリートの表面の接触角は 120° である。コンクリートの空隙には色々なものがあるが、一般にセメントの水和反応で生成する水和物で充填されずに残った毛細管空隙の直径は数十～数千 \AA といわれている。一方、シランモノマーまたはシロキサンオリゴマーの分子の大きさは約 10\AA であるため、毛細管空隙はほとんど塞がれないことになる。

図 6. 1. 6 にシラン系含浸材とアクリル樹脂系浸透材で処理したコンクリート供試体の表層 5mm の範囲から採取したモルタル部分の細孔径分布測定結果を示す⁹⁾。破線で示した無処理供試体の全細孔容積は、 0.0818cc/g であり、アクリル樹脂系浸透材では 0.0469cc/g となり、半径 7500\AA 以下の空隙の減少が顕著であるのに対して、シラン系含浸材を用いた場合には 0.0784cc/g で、細孔容積はほとんど変化していない。これが、シラン系含浸材で処理したコンクリートの水蒸気透過性が損なわれない理由である。

毛細管空隙が塞がれないのに、吸水を防止できるのは前述したように毛細管表面が撥水性になっているからである。毛細管空隙への水分の侵入には接触角が関係していて、次式 (1) が成立する。例えば直径 3000\AA ($0.3\mu\text{m}$) の毛細管空隙に対して、水頭がどのくらいまでなら水が入らないかを求めると、 $\sigma=72.75(\text{dyne/cm})$, $\theta=120(^{\circ})$, $r=0.000015(\text{cm})$, $\rho=1(\text{g/cm}^3)$, $g=980(\text{cm/s}^2)$ を式 (1)

$$h = 2\sigma \cos\theta / r\rho g \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに h : 毛細管下降の高さ (cm)

σ : 水の表面張力 (dyne/cm)

θ : 接触角 ($^{\circ}$)

r : 毛細管の半径 (cm)

ρ : 水の密度 (g/cm^3)

g : 重力加速度 (980cm/s^2)

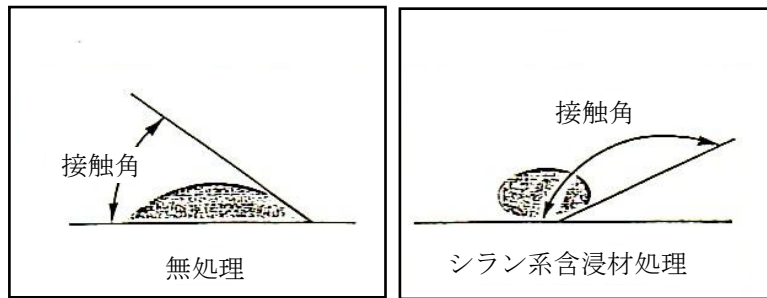


図 6.1.5 接触角と撥水性の関係

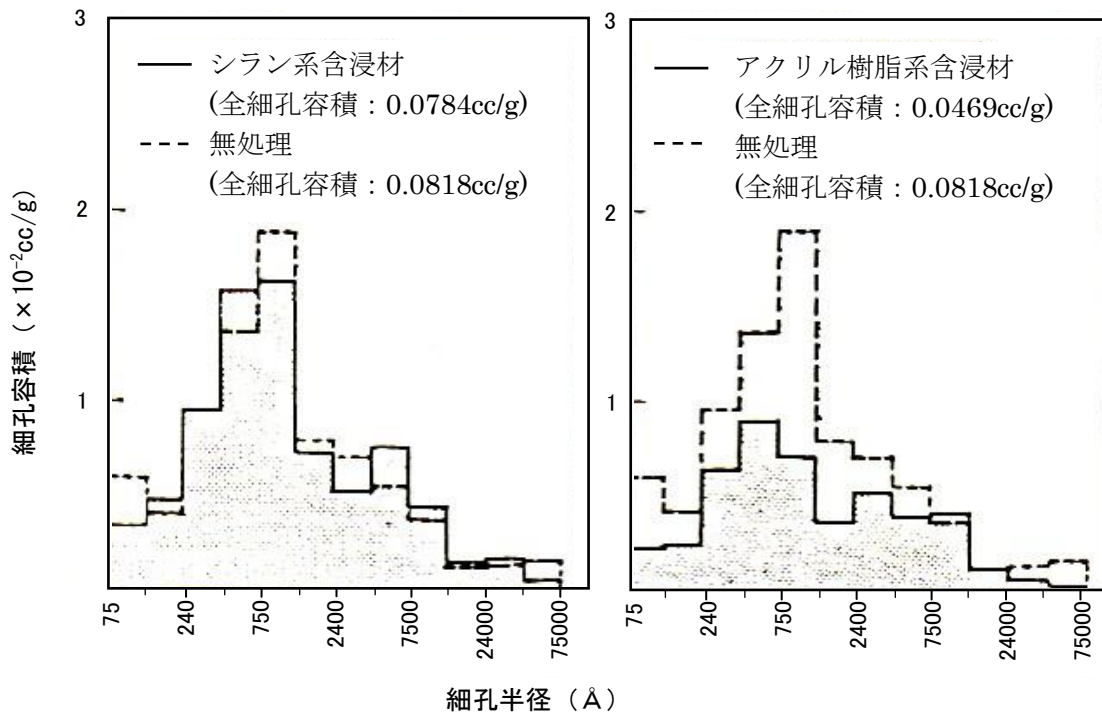


図 6.1.6 シランおよびアクリル樹脂の含浸コンクリート層の細孔径分布⁹⁾

に代入して計算すると $h=-4949\text{cm}$ となり、約 50m の水頭まで、すなわち水压に換算して約 0.5MPa まで、水が入らないことになる。また $h=-10\text{cm}$ を代入して r を算出すると、 $r=0.074\text{mm}$ となる。これは水頭の高さ 10cm では直径 0.15mm 以下の空隙には水が入らないことを示している。

シラン系含浸材の撥水性は紫外線劣化することが指摘されており、図 6.1.7 は 3 種類のシラン系含浸材のサンシャインウェザーメーターで促進耐候性試験を行った時の照射時間と接触角の関係を示す¹⁰⁾。シラン系含浸材の種類によって若干の差はあるが、い

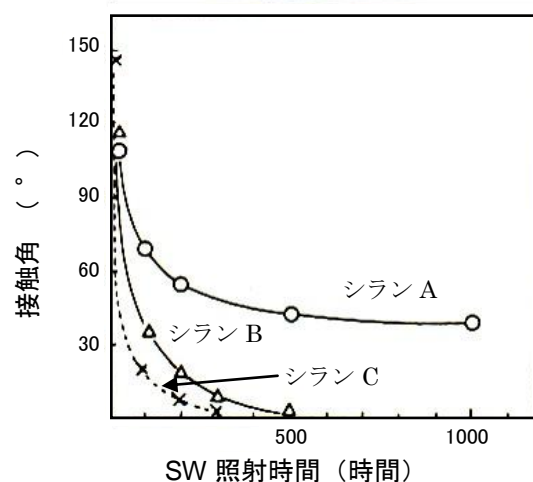


図 6.1.7 接触角の耐候性試験結果¹⁰⁾

ずれも照射時間とともに接触角が小さくなっている。接触角の低下は、撥水性の消失を意味する。そのため、無機系複合表面処理工法では、柔軟形 PCM 系表面被覆材でシラン系含浸材の塗布面を覆い、紫外線劣化から保護することとした。

6.2 シラン系含浸材の基礎物性に関する検討

6.2.1 試験目的

表 6.2.1 に示すシラン系含浸材の市販品 10 種類について含浸性、透水性、透湿性、塩化物イオン透過性、塩水浸せきおよび促進耐候性試験を行い、シラン系含浸材の品質のバラツキを把握するとともに、それを塗布したモルタルの上記物性間の相関関係を調べた¹¹⁾。

6.2.2 試験方法

1) シラン系含浸材

試験に用いた 10 種類のシラン系含浸材の外観、主成分、比重、粘度、溶媒の種類および不揮発分を表 6.2.1 に示す。比重はボーメ比重計を、粘度は BL 型粘度計を用いて、温度 20℃の室内で測定した。溶媒の種類は赤外分光光度計を用いて同定した。不揮発分は 105℃の乾燥機内に 3 時間静置して質量変化から求めた。シランおよびシロキサンはそれ自体に揮発性があり、種類によって程度が異なるため、不揮発分は主成分濃度より少ない値と推定されるが、概ね主成分濃度に相関があるパラメーターとして測定した。

表 6.2.1 試験に用いたシラン系含浸材の性質

項目 \ 記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
外観	淡黄色 透明	淡黄色 透明	無色 透明	淡黄色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	淡黄色 透明
主成分	モノマー	モノマー	モノマー	オリゴマー	オリゴマー	オリゴマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー
比重	0.83	0.88	0.84	0.78	0.79	0.84	0.91	0.84	0.86	0.97
粘度(mPa・s)	1.4	0.7	1.3	1.1	1.0	1.6	3.3	1.3	2.8	13.9
溶媒	アルコール	ミネラル スピリッツ	アルコール	ミネラル スピリッツ	ミネラル スピリッツ	アルコール	ミネラル スピリッツ	アルコール	アルコール	トルエン
不揮発分(%)	0.5	2.8	2.9	3.1	3.5	5.2	6.6	6.8	16.8	18.1

2) モルタル供試体の作製

含浸性試験に用いたモルタルの配合は、普通セメントおよび珪砂 3 号、4 号、5 号および 6 号を混合して、粗粒率 2.26 に調整した砂を用いて、砂/セメント比 (S/C) =3、水/セメント比 (W/C) =0.70 および S/C=4、W/C=0.90 の 2 種類とした。透水性、透湿性、塩化物イオン透過性、塩水浸せきおよび耐候性試験に用いたモルタルの配合は普通セメントと標準砂を用いて、S/C=2、W/C=0.65 とした。モルタル供試体の大きさは、塩水浸せき試験のみ 40×40×80mm とし、その他の試験では、150×150×10mm とした。モルタルは打設後翌日に脱型し、温度 20℃の水中に 6 日間、温度 20℃、相対

湿度 85%RH の気中で 21 日間養生した。モルタル供試体の表面水分が水分計で 8%以下であることを確認して、シラン系含浸材を 300g/m² の割合で塗布し、温度 20℃、相対湿度 60%RH の気中で 7 日間乾燥させた。

3) 測定方法

含浸性はモルタル供試体を割裂後、断面に散水して、撥水性を示す部分の深さを 150mm 方向の端から、35, 75 および 115mm の位置で測定し、平均値を含浸深さとした。透水性は前述の 5.2.2 の 2) の②透水性に、透湿性は 5.2.2 の 2) の③透湿性に、塩化物イオン透過性は 5.2.2 の 2) の④塩化物イオン透過性と同じ試験装置を用いて測定した。塩水浸せきは飽和塩化ナトリウム水溶液に 4 週間および 16 週間浸せきしたモルタル供試体を 40×80mm の断面で切断し、0.1%フルオレセインナトリウム溶液および 0.1N 硝酸銀溶液を噴霧して茶褐色に呈色した面をトレースして、断面積に対する百分率を算出した。耐候性は JIS B 7753 (サンシャインカーボンアーク燈式耐候性試験機: SW と略記) に規定される装置を用いて促進耐候試験を行い、SW100 時間および SW300 時間後の透水量を測定した。

6.2.3 試験結果および考察

1) 不揮発分と含浸性の関係

本試験に用いたシラン系含浸材は、不揮発分 1%以下のものが 1 種類、3%前後のものが 4 種類、6%前後のものが 3 種類、10%以上のものが 2 種類であった。シラン系含浸材の不揮発分と含浸性の関係を図 6.2.1 に示す。概ね不揮発分が多くなるほど、含浸性も大きくなる傾向、S/C=4 のモルタル供試体への含浸深さ (小さい記号) は S/C=3 のモルタル供試体への含浸深さ (大きい記号) よりも 1mm 前後大きい傾向がみられたが、種類が異なると、その関係が成り立たないもの (A:△, F:□, J:●) もあった。

2) 不揮発分と透水性および透湿性の関係

不揮発分と透水性および透湿性の関係を図 6.2.2 および図 6.2.3 に示す。シラン系含浸材の種類に関係

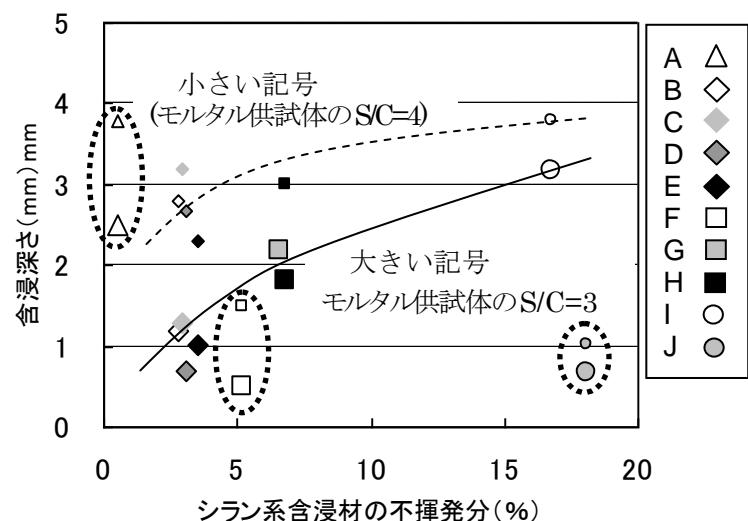


図 6.2.1 不揮発分と含浸性の関係

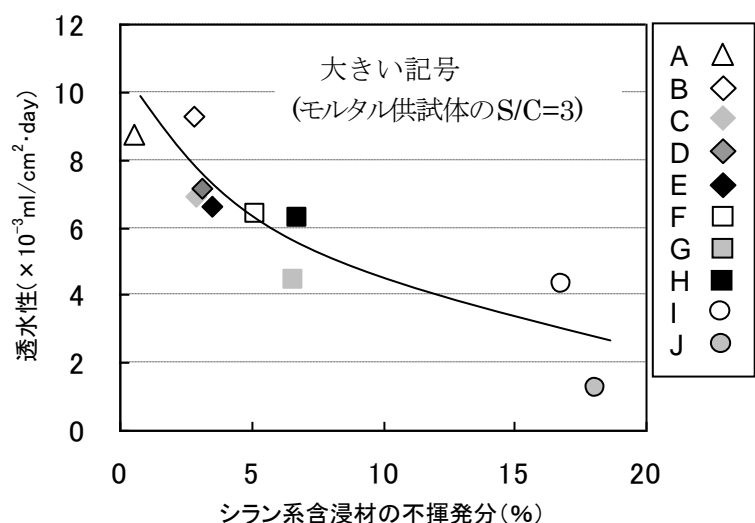


図 6.2.2 不揮発分と透水性の関係

なく不揮発分が多くなるほど、透水量および透湿量は小さくなる傾向がみられた。高濃度のシラン系含浸材はモルタル中の細孔空隙を塞ぐ傾向があるものと思われる。

3) 不揮発分と塩化物イオン透過性および塩水浸せき面積率の関係

不揮発分と塩化物イオン透過性の関係を図 6.2.4 に示す。不揮発分 0.5% のものが特に大きな塩化物イオン透過性を示したが、2% を越えると、ほぼ同程度に小さな値を示し、特に 3% 前後のものはバラツキも小さかった。不揮発分と塩水浸せき面積率の関係を図 6.2.5 に示す。不揮発分が多くなるにつれて塩水浸せき面積率は小さくなる傾向が認められた。

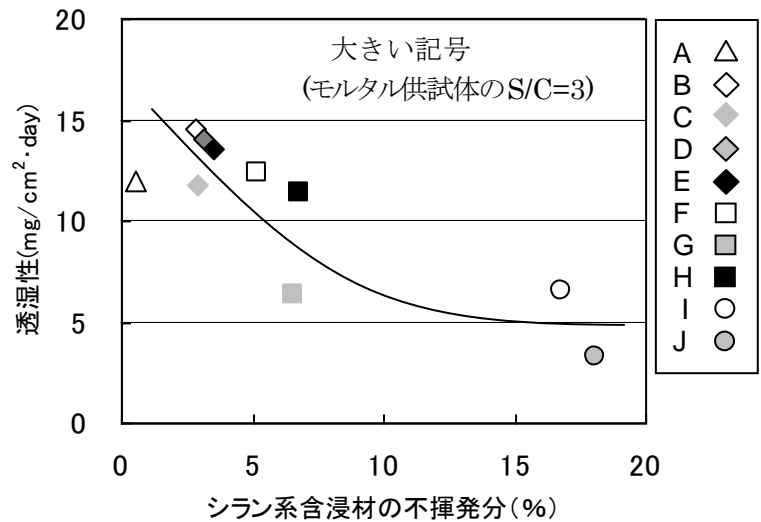


図 6.2.3 不揮発分と透湿性の関係

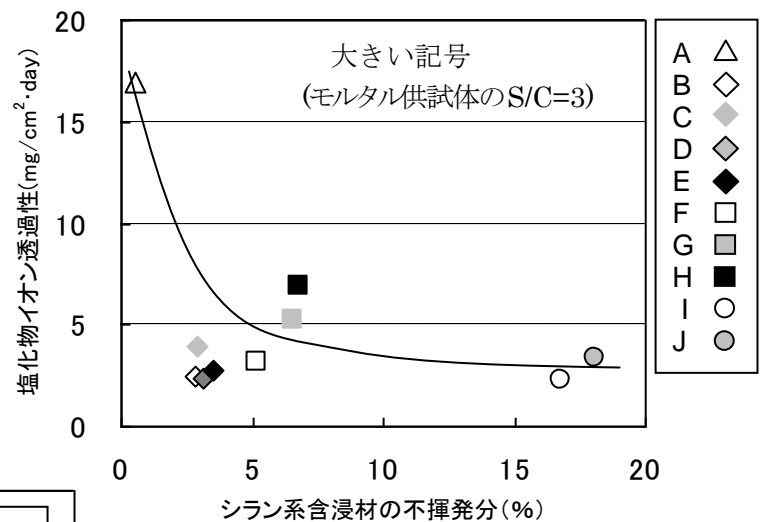


図 6.2.4 不揮発分と塩化物イオン透過性の関係

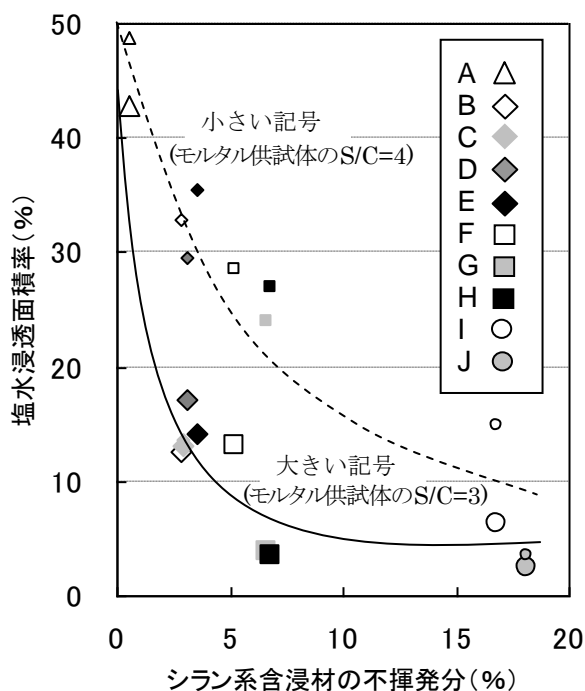


図 6.2.5 不揮発分と塩水浸透面積率の関係

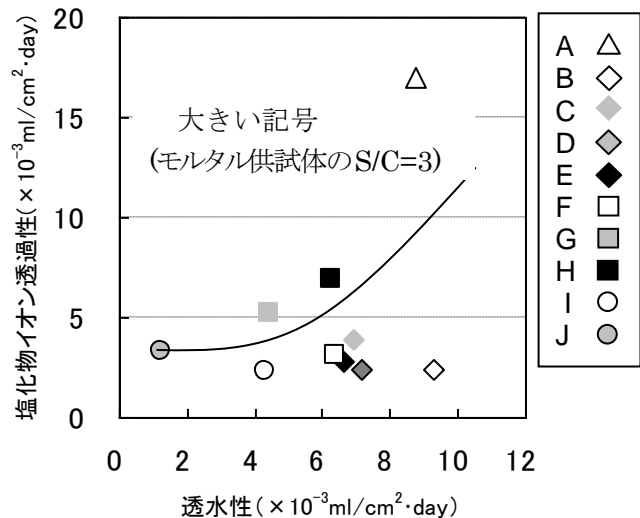


図 6.2.6 透水性と塩化物イオン透過性の関係

4) 透水性と塩化物イオン透過性の関係

透水性と塩化物イオン透過性の関係を図 6.2.6 に示す. 概ね透水性がおおきくなるほど塩化物イオン透過性も大きくなる傾向がみられたが, 強い相関関係は認められなかった.

5) 塩化物イオン透過性と塩水浸せき面積率の関係

塩化物イオン透過性と塩水浸せき面積率の関係を図 6.2.7 に示す. 概ね塩化物イオン透過性が高いほど塩水浸透面積率も増加する傾向が認められたが, 同程度の塩化物イオン透過性でも塩水浸透面積率に差があり, つよい相関は得られなかった.

6) 促進耐候性

透水性に関する促進耐候性試験結果を図 6.2.8 に示す. シラン系含浸材による撥水性は, 図 6.1.7 の接触角の低下で示したように促進耐

候性試験 100~300 時間で消失するため, 透水性も同じ時期に大きくなるものと予想された. しかし促進耐候性試験 100 時間後でも 300 時間後でも, ほぼ初期の性能を維持しており, これはシラン系含浸材の含浸性により表層部の性能が失われても, それよりさらに深い位置で撥水性を維持している可能性を示唆するものと考えられた. ほとんどのシラン系含浸材では逆に, 促進耐候性試験の時間が長くなるほど, 透水性が小さくなる傾向が認められた. これはモルタル下地板そのものが, 水和反応の進行に伴って緻密化したためと考えられる.

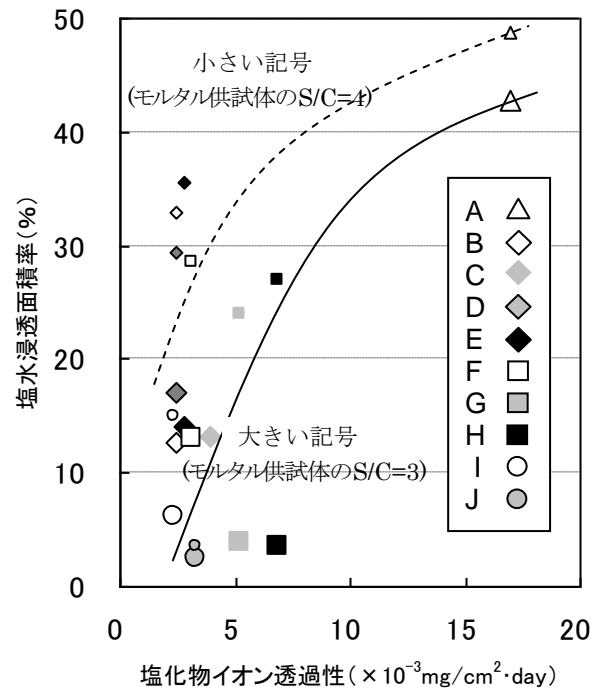


図 6.2.7 塩化物イオン透過性と塩水浸透面積率の関係

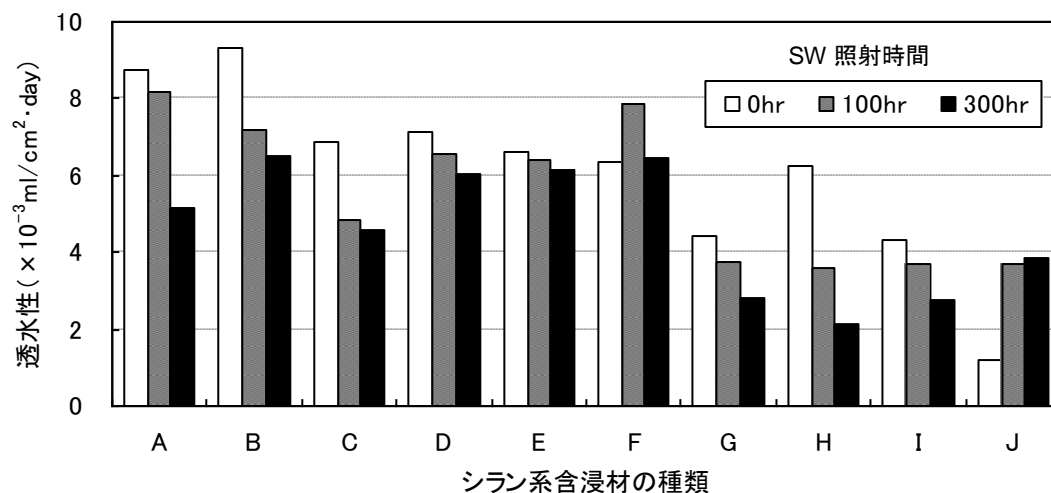


図 6.2.8 シラン系含浸材の促進耐候性試験結果

6.3 無機系複合表面処理工法の基礎物性および ASR 抑制効果に関する検討

6.3.1 試験目的

シラン系含浸材の ASR 抑制効果の可能性については、既に 1983 年にデンマークで開催された第 6 回アルカリ骨材反応に関する国際会議で報告されている。図 6.3.1 はアルカリ骨材反応でひび割れが生じているコンクリート壁構造物 2 体に対して 1 体にはシラン系含浸材を、他の 1 体には 2 年後にシロキサン系含浸材を塗布して、含水率の経時変化を測定した結果を示す¹²⁾。シラン系含浸材で処理された壁体は約 2 年間で含水率が 6% から 4% に低下したが、無処理の壁体はほとんど変化が見られなかった。無処理の壁体を約 2 年後にシロキサン系含浸材で処理すると同様な含水率の低下傾向を示した。一方、シラン系含浸材は表面の撥水性が数ヶ月で消失するという短所もあり、これを補うために柔軟形ポリマーセメント（柔軟形 PCM と略記）系表面被覆材で保護する無機系複合表面処理工法（本工法と略記）を開発した。ここでは本工法の基礎物性および ASR 抑制効果に関する供試体レベルでの検討結果を示す¹³⁾。

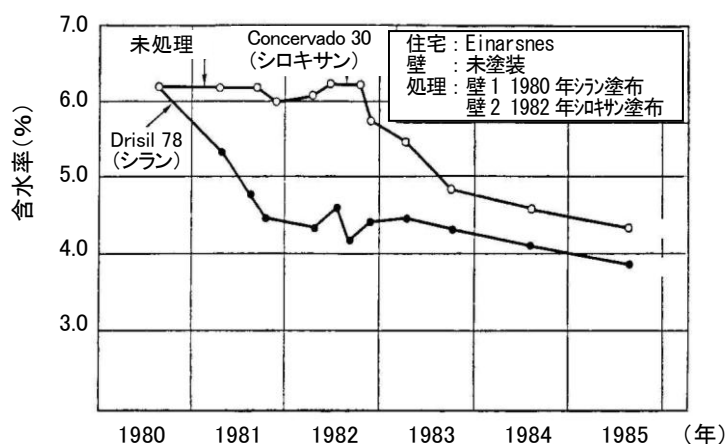


図 6.3.1 シランまたはシロキサン系含浸材で処理したコンクリートの含水率の低減効果¹²⁾

6.3.2 試験方法

1) 無機系複合表面処理工法の基礎物性

本工法の基礎物性として透水性、透湿性、塩化物イオン透過性、引張伸び率、零スパン伸び、付着強さ、耐衝撃性、耐屈曲性、耐沸騰水性、耐酸性、耐アルカリ性および耐候性を調べた。透水性、透湿性および零スパン伸びの 3 項目の性能については、汎用的な表面被覆材としてエポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、アクリルゴム系塗料および市販品ポリマーセメントモルタル（市販品 PCM と略記）と比較した。これらの主成分および膜厚を表 6.3.1 に示す。また各試験項目の試験体として表 6.3.2 に示すように、塗装膜またはモルタル板に塗布したものをを用い、塗装膜およびモルタル板の作製は、5.2.5 の 1) と同様に行った。透水性は 5.2.2 の 2) の②透水性に、透湿性は 5.2.2 の 2) の③透湿性に、塩化物イオン透過性は 5.2.2 の 2) の④塩化物イオン透過性に、引張伸び率は 5.2.2 の 2) の①伸び率および引張強さに従って測定した。零スパン伸びは図 6.3.2 に示す供試体を作製し、荷重速度 5mm/min で測定した。付着強さは 4.3.2 の 5) の付着強さの測定に、耐衝撃性は JISA 6910 に、耐屈曲性、耐沸騰水性、耐酸性および耐アルカリ性は JIS K 5400 に従って測定した。

2) 無機系複合表面処理工法の促進耐候性

本工法の促進耐候性として JIS B 7753（サンシャインカーボンアーク燈式耐候性試験機：SW と略記）に規定される装置を用いて促進耐候試験を行い、SW200 時間、SW500 時間および SW1000 時間後の透水性、透湿性および零スパン伸びを測定した。

表 6.3.1 表面被覆材の主成分と膜厚

No.	表面被覆材		主成分	仕様 (膜厚)
1	無機系複合 表面処理材	下塗り	アルキルアルコキシシラン (表 6.2.1 の G)	0.2kg/m ² 1 回塗布
		中塗り	柔軟形 PAE 系 PCM S/C=1.5, W/C=0.61, P/C=0.52 C : 白色セメント, S : 炭酸カルシウム粉末 P : 柔軟形 PAE 系	2.3kg/m ² 2 回塗布 (膜厚 1.2mm)
2	エポキシ樹脂系塗料		主剤 : エポキシ 硬化剤 : ポリアミドアミン	(膜厚 1.0mm)
3	ポリウレタン樹脂系塗料		アクリル変性ポリウレタン樹脂	(膜厚 1.0mm)
4	アクリルゴム系塗料		アクリルゴム系高弾性樹脂	(膜厚 1.0mm)
5	市販品ポリマーセメントモルタル		PAE 系 PCM	(膜厚 7.0mm)

表 6.3.2 基礎物性の試験項目と試験体

試験項目	試験体	試験方法
透水性	モルタル板に塗布	[5.2.2 の 2)] (JIS Z 0208)
透湿性	モルタル板に塗布	[5.2.2 の 3)] (JIS A 6910)
塩化物イオン透過性	塗装膜	[5.2.2 の 4)]
引張伸び率	塗装膜	[5.2.2 の 1)]
零スパン伸び	モルタル板に塗布	
付着強さ	モルタル板に塗布	[4.3.2 の 5)]
耐衝撃性	モルタル板に塗布	(JIS A 6910)
耐屈曲性	塗装膜	(JIS K 5400)
耐沸騰水性, 耐酸性, 耐アルカリ性	モルタル板に塗布	

3) コンクリート供試体による無機系複合表面 処理材の ASR 膨張抑制効果

ASTM C 289 [骨材の潜在反応性試験方法 (化学法およびモルタルバー法)] により試験し, その結果が表 6.3.3 に示すように有害と判定された安山岩の碎石を反応性の粗骨材として使用した. 表 6.3.4 に示す配合のコンクリートを用いて, 10×10×40cm 角柱供試体を作製した. 塩化ナトリウムを用いてコンクリート中のアルカリ量を等価 Na₂O 換算で 8kg/m³ とした.

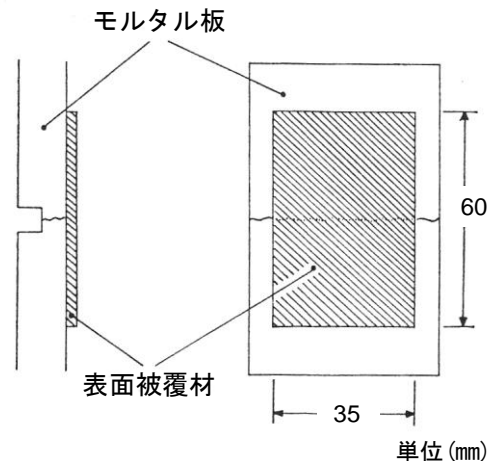


図 6.3.2 零スパン伸び試験体

⇒コンクリート供試体は翌日脱型後、温度 20℃相対湿度 65%RH の恒温室内で 28 日間養生し、次に温度 20℃の水中に 7 日間浸せきした後、上記恒温室内で 2 日間乾燥して表面含水率が約 8%に乾燥した時点で、以下の 3 通りの表面処理を行った。

I-A：無処理， I-B：本工法塗布， I-C：エポキシ樹脂系塗料塗布

表 6.3.3 粗骨材の反応性試験結果

化学法		モルタルバー法	
Sc(mol/l)	Rc(mol/l)	3 ヶ月	6 ヶ月
650.0	219.5	0.220%	0.261%

表 6.3.4 ASR 反応性コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m³)					TR ₂ O (kg/m³)	AE 剤 (g/m³)
			水	セメント	細骨材	粗骨材			
						反応性	非反応性		
50	44	4.2	176	352	780	487	516	8	15

本工法およびエポキシ樹脂系塗料の塗布はコンクリート供試体のピンホールをパテ処理した後にを行った。本工法の塗布仕様は、シラン系含浸材 0.2kg/m²、柔軟形 PCM 系表面被覆材 2.3kg/m²で平均膜厚は 1.2mm であった。エポキシ樹脂系塗料の塗布仕様は、中塗り 0.2kg/m²、上塗り 0.1kg/m²、で平均膜厚は中塗り 60μm、上塗り 30μm であった。表面処理後 7 日間気中養生した後、温度 38℃の気中と水中の繰り返し促進養生を開始した。促進材齢 6 週までは高温気中で養生し、その後、わが国の降雨日数が年間 50～60 日であることを考慮して、1 週間に 1 日の割合で 40℃の水中に浸せきして水中養生した。JIS A 1129（モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法）のダイヤルゲージ法に準拠して長さ変化率と質量変化率を測定した。

表 6.3.5 本工法の基礎物性試験結果

6.3.3 試験結果および考察

1) 無機系複合表面処理工法の基礎物性

本工法の基礎物性試験結果を表 6.3.5 に示す。透水性、透湿性および塩化物イオン透過性では、気中養生と水中養生の差が見られなかった。引張伸び率は気中養生で 60%に対して水中養生で 55%に、また零スパン伸びも気中養生で 5.2mm に対して水中養生で 4.6mm と少し低下する傾向が見られた。セメントの水和反応の進行に伴って低下したものと考えられる。耐衝撃性、耐屈曲性、耐沸騰水性、耐酸性および耐アルカリ性については、塗膜に概観上の異常が認められなかった。

透水性、透湿性および零スパン伸びについてエポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂塗料、アク

試験項目	試験結果 (材齢 28 日)	
	気中	水中
透水性 (mg/cm ² ・day)	1.5	1.4
透湿性 (mg/cm ² ・day)	7	7
塩化物イオン透過性 (mg/cm ² ・day)	0.01	0.01
引張伸び率 (%)	60	55
零スパン伸び (mm)	5.2	4.6
付着強さ (N/mm ²)	0.57	0.55
耐衝撃性	合格	
耐屈曲性	合格	
耐沸騰水性	合格	
耐酸性	合格	
耐アルカリ性	合格	

リルゴム系塗料および市販品 PCM と比較した結果を図 6.3.3、図 6.3.4 および図 6.3.5 に示す。エポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料およびアクリルゴム系塗料の透水性はいずれも $0.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小さく、ほとんど水を通さないが、同時にこれらの材料は透湿性も $1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小さいため、外部雰囲気乾燥条件下にある時、コンクリート内部の余剰水を外部へ逸散するのを妨げることになる。本工法の透水性は約 $1.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ とエポキシ樹脂系塗料に比べると大きい。市販品 PCM の約 $1/30$ と高い防水性で、透湿性は約 $7 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ とエポキシ樹脂系塗料の約 7 倍であり、外部雰囲気が乾燥条件下にある時にコンクリート内部の余剰水を外部へ逸散できる可能性がある。透湿性だけを比較すると、市販品 PCM は $24 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と最も大きい。市販品 PCM は透水性も $129 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と大きく外部からの水を遮断する能力に劣るものと思われる。また本工法の零スパン伸びは約 5 mm とアクリルゴム系塗料の約 13 mm に比較すると少ないが、エポキシ樹脂系塗料の約 1 mm に対して 5 倍の伸び能力であった。

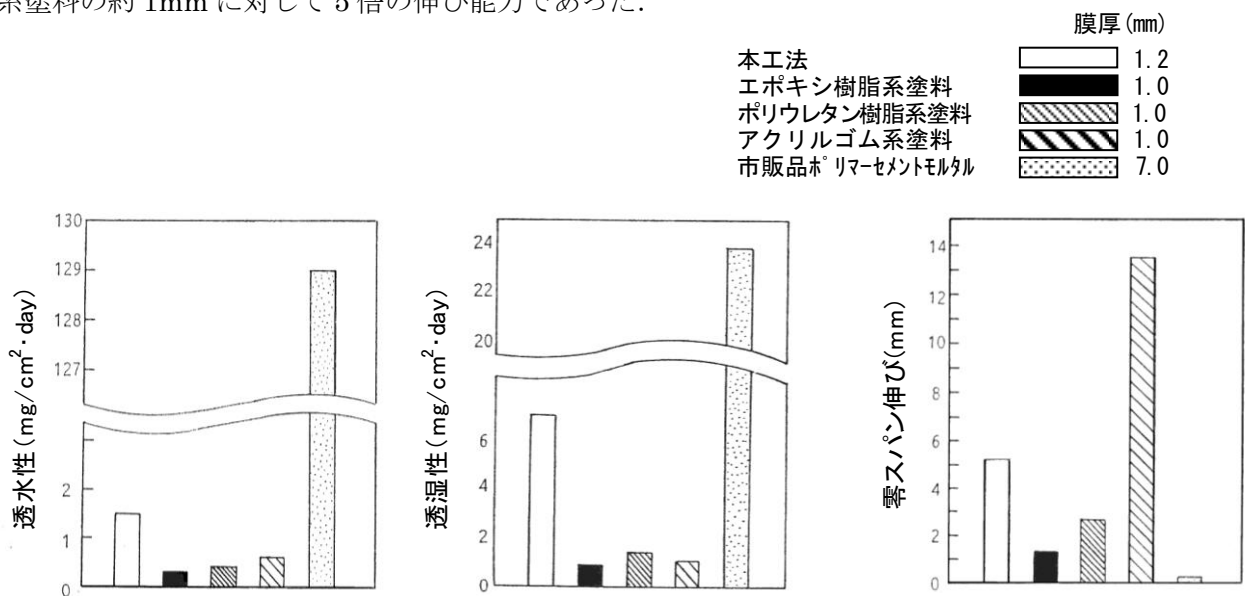


図 6.3.3 各種表面被覆材の透水性試験結果

図 6.3.4 各種表面被覆材の透湿性試験結果

図 6.3.5 各種表面被覆材の零スパン伸び試験結果

2) 無機系複合表面処理工法の促進耐候性

本工法の透水性、透湿性および零スパン伸びに関する促進耐候性試験結果を図 6.3.6、図 6.3.7 および図 6.3.8 に示す。SW500 時間で、透水性は 1.5 から $1.2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ に、透湿性が 7 から $5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ に、零スパン伸びは 5.2 から 4.5 mm に低下したが SW500 時間から SW1000 時間にかけては、透水性、透湿性および零スパン伸びのいずれの物性もあまり変化なかった。

3) コンクリート供試体による無機系複合表面処理工法の ASR 膨張抑制効果

促進試験開始以降の長さ変化率と質量変化率を図 6.3.9 および図 6.3.10 に示す。促進材齢 6 週までの測定結果では I-A（無処理）および I-B（本工法）の長さ変化率が収縮側にあることから ASR は進行していないが、I-C（エポキシ樹脂系塗料）は膨張側にあることから ASR が進行しているものと思われる。また 1 週間に 1 日の割合で水中に浸せきする促進材齢 6 週以降では、水中養生時の吸

水により I-A の供試体質量は乾燥時より約 1.3%増加し、長さ変化率は急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1800×10^{-6} まで膨張していた。I-B および I-C の吸水による質量変化率は乾燥時に比べて 0.05~0.3%の増加と同程度に少なかったが、I-C では長さ変化率が急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1600×10^{-6} まで膨張したのに対して I-B の長さ変化率は、ほとんど変化してなかった。

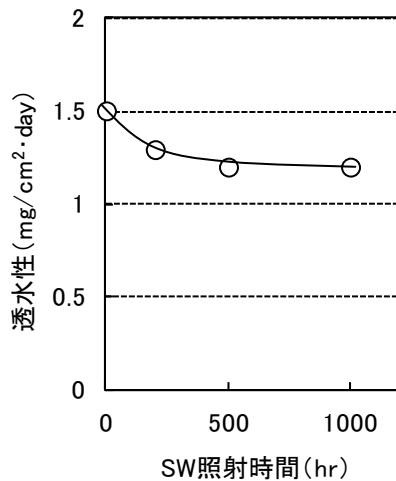


図 6.3.6 本工法の透水性の耐候性試験結果

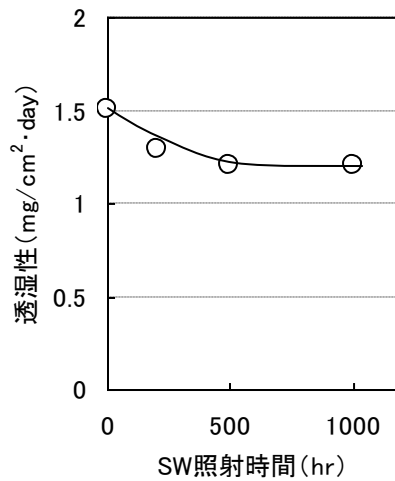


図 6.3.7 本工法の透湿性の耐候性試験結果

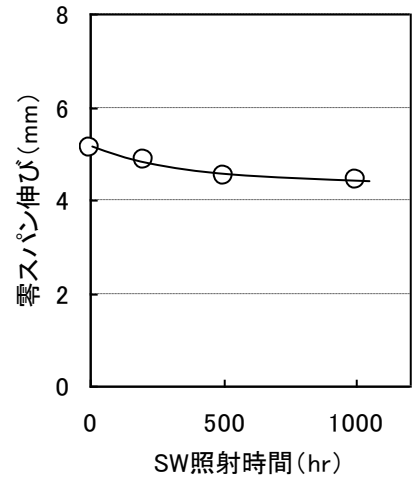


図 6.3.8 本工法の零スパン伸びの耐候性試験結果

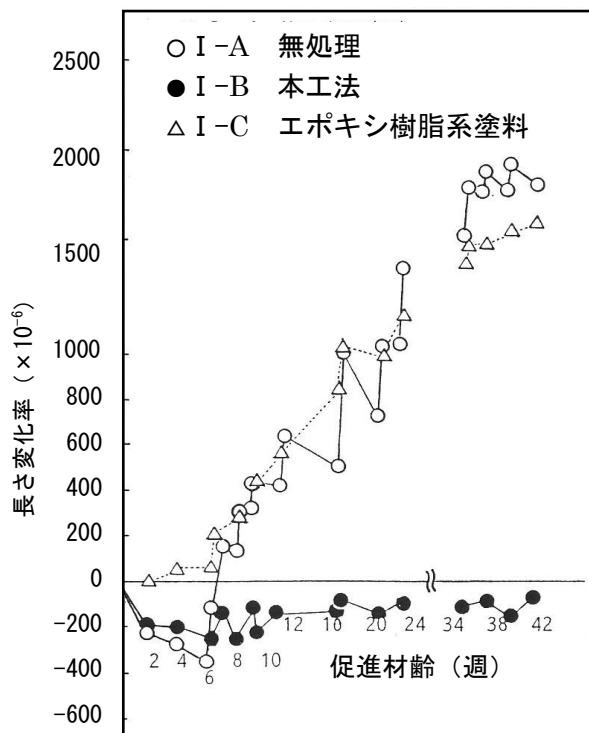


図 6.3.9 コンクリート供試体の長さ変化測定結果

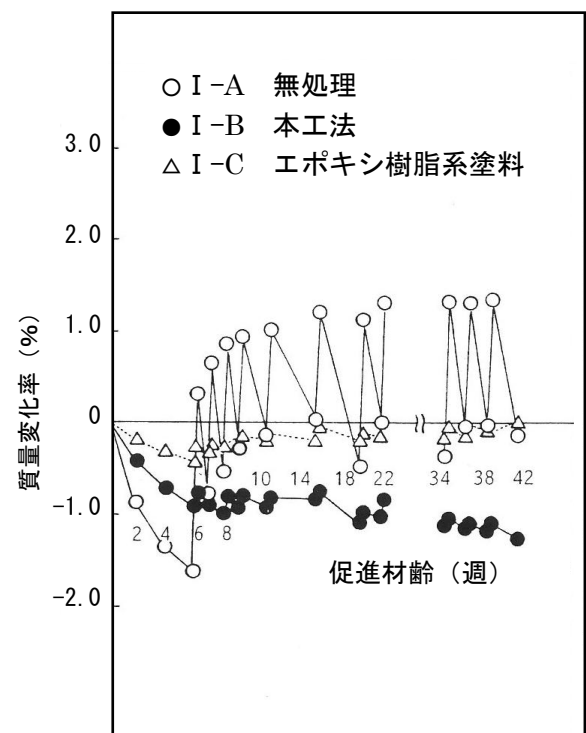


図 6.3.10 コンクリート供試体の質量変化測定結果

6.4 無機系複合表面処理工法の ASR 抑制効果に関する促進条件の検討

6.4.1 試験目的

ASR 劣化対策に用いられる表面被覆材にはエポキシ樹脂系塗料に代表される防水形のものとシリコン系含浸材と柔軟形 PCM 系被覆材の複合表面処理材のような撥水形のものがある。防水形の表面被覆材は、コンクリートを十分に乾燥させた後、その表面を十分に被覆できる時には ASR に対して膨張抑制効果が期待できるが^{14) 15)}、被覆時の内在水分で ASR 膨張が進行する場合には、被覆材上にひび割れを生じさせ、そのひび割れから浸入した水分がコンクリート中に拡散して逆に、コンクリートから抜けにくくなるため、無処理の場合よりも劣化を促進させることがある¹⁶⁾。

一方、撥水形の表面処理材が ASR 膨張抑制効果を発揮するためには、その抑制メカニズムから、処理されたコンクリートが一定時間以上の乾燥を含む乾湿繰り返し条件下におかれる必要がある。わが国の一般的な自然環境は一般的に乾燥と湿潤の繰り返しであるので、ある程度の膨張抑制効果が期待される。しかし撥水形の表面処理材の効果の確認を、骨材の反応性の確認試験と同様な常時湿潤環境下におかれる条件下で行い、ASR 膨張抑制効果がないとする報告もある。撥水形の表面処理材の評価には、透湿性を考慮した乾湿繰り返しの養生条件を確立する必要があるものと考えられる。

本実験は、ASR 劣化構造物の補修材の開発および評価方法を確立するための基礎研究として、ASR により劣化させたコンクリート供試体に撥水形および防水形の表面処理材を塗布し、自然暴露下での ASR 膨張挙動を把握するとともに、種々の促進養生条件下で同様に ASR 膨張挙動を測定して、表面処理材の ASR 膨張抑制効果に関して自然暴露との整合性を検討したものである^{17) 18)}。

6.4.2 試験方法

1) 供試体の作製

供試体に用いたコンクリートの配合を表 6.4.1 に示す。反応性骨材として表 6.4.2 に示す安山岩を使用し、アルカリはコンクリートのフレッシュ時の性状や硬化後の強度への悪影響を避けるために、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムおよび亜硝酸ナトリウムを等量で混合し、添加量は ASR 膨張を促進させるための予備実験により決定した R_2O 換算で、 8kg/m^3 （セメント中の 0.62%を含む）とした。供試体寸法は $7.5 \times 7.5 \times 40\text{cm}$ とし、温度 20°C 、相対湿度 60%RH で打設し、24 時間後に脱型して、温度 20°C 、相対湿度 85%RH の気中で 28 日間養生し、その後、温度 40°C 、相対湿度 100%RH の気中でコンクリート供試体の膨張率が膨張ひび割れ発生の目安となる 0.05%以上となるまで促進養生を行った。その後、供試体の表面水分率が 6~8%（I-A、I-B）または 9~11%（I-C~VI-C）

表 6.4.1 ASR 反応性コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	空気量 の範囲 (%)	単位量 (kg/m³)					R ₂ O (kg/m³)	AE 剤 (g/m³)
			水	セメント	細骨材	粗骨材			
						反応性	非反応性		
54.3	43.9	4±1	190	350	749	494	472	8	10.5

になるまで乾燥させ、表面処理材の塗布を行った。表面水分の測定は高周波式コンクリート・モルタル水分計を用いて行った。使用した表面処理材は防水形および撥水形の2種類で、その塗布仕様、透水性、および透湿性を表 6.4.3 に示す。表面処理材の塗布終了後、各促進条件下に暴露して、長さ変化率および質量変化率の測定を行った。

表 6.4.2 反応性粗骨材の化学法およびモルタルバー法の試験結果

化学法		モルタルバー法	
Sc (mol/l)	Rc (mol/l)	3 ヶ月	6 ヶ月
650	219.5	0.220	0.261

表 6.4.3 撥水形および防水形表面被覆材の塗布仕様、透水性および透湿性

分類	表面被覆仕様			透水性 (ml/m ² ・d)	透湿性 (g/m ² ・d)
	下塗り	中塗り	上塗り		
撥水形	シラン系撥水材 (0.2kg/m ²)	柔軟形ポリマーセメント (2.3kg/m ²)	アクリルエマルジョン系 (0.2kg/m ²)	15	72
防水形	エポキシ樹脂プライマー (0.1kg/m ²)	エポキシ樹脂パテ (0.3kg/m ²)	エポキシ樹脂塗料 (0.75kg/m ²)	1	9

2) 暴露および促進試験条件

撥水形および防水形の表面処理材で処理されたコンクリート供試体の暴露条件を表 6.4.4 に示す。自然暴露は大阪とつくばで、処理時の表面水分および暴露開始時期を変えて4回（Ⅰ-A～Ⅰ-D）行った。促進試験は40℃の高温で相対湿度を100, 90, 85, 80および75%RHの一定とした5種類（Ⅱ-A～Ⅱ-E）、20℃の常温乾燥と40℃の高温湿潤の繰り返しで、その比率を変えた3種類（Ⅲ-A～Ⅲ-C）、40℃での高温乾燥と高温湿潤の繰り返しで、その比率を変えた2種類（Ⅳ-A, Ⅳ-B）、40℃での高温乾燥と20℃の常温湿潤の繰り返しで、その比率を変えた2種類（Ⅴ-A, Ⅴ-B）および40℃での高温乾燥と20℃の水中の繰り返しで、その比率を変えた3種類（Ⅵ-A～Ⅵ-C）の条件下で行った。乾湿繰り返し養生は1週間を1サイクルとして6:1, 5:2および4:3（単位：日間）のいずれかとした。

6.4.3 試験結果および考察

1) 自然暴露

コンクリート供試体の表面水分率が6～8%で表面被覆材を塗布し、1989年11月から大阪（Ⅰ-A）およびつくば（Ⅰ-B）で自然暴露を開始した供試体の長さ変化および質量変化測定結果を図 6.4.1 に示す。暴露後のASR膨張挙動は大阪とつくばの地域差に関係なくほぼ同様な傾向がみられ、いずれも無処理で膨張傾向を示し、撥水形の表面処理材では補修後の膨張はなく収縮傾向がみられた。一方、防水形の表面被覆材では、初期にASR膨張抑制効果がみられたが、その後、緩やかに膨張する傾向

表 6.4.4 表面処理されたコンクリート供試体の自然暴露および促進試験条件

記号		温度・湿度条件		乾燥：湿潤 (日)	表面水分率* (%)
I	A	自然暴露	大阪 '89.11～		6～8
	B		つくば '89.11～		
	C		大阪 '90.11～		9～11
	D		大阪 '91. 6～		
II	A	40℃	R.H.100%		9～11
	B		R.H. 90%		
	C		R.H. 85%		
	D		R.H. 80%		
	E		R.H. 75%		
III	A	20℃・R.H.60% ⇔ 40℃・R.H.100%		6 : 1	9～11
	B			5 : 2	
	C			4 : 3	
IV	A	40℃・R.H.60% ⇔ 40℃・R.H.100%		5 : 2	
	B			4 : 3	
V	A	40℃・R.H.60% ⇔ 20℃・R.H.100%		5 : 2	
	B			4 : 3	
VI	A	40℃・R.H.60% ⇔ 20℃・水中		6 : 1	
	B			5 : 2	
	C			4 : 3	

*高周波容量式コンクリート・モルタル水分計で測定した表面被覆材塗布時の表面水分率

を示し、暴露後半年程度で無処理と同程度の膨張率となり、表面被覆材上にひび割れが発生した後、膨張が著しくなり無処理のものより大きくなる傾向を示した。

コンクリートの表面水分が 9～11%で表面被覆材を塗布し、1989 年 11 月 (I・C) からと 1991 年 6 月 (I・D) から大阪で自然暴露を開始した供試体の長さ変化および質量変化測定結果を図 6.4.2 に示す。無処理は暴露開始時期に関係なく暴露直後から膨張傾向を示したのに対して、表面被覆材を塗布したものでは暴露開始時期の影響が認められた。すなわち撥水形の表面被覆では、冬季暴露開始の場合 (I・D)、暴露直後から乾燥収縮がみられたのに対して、夏季暴露開始の場合 (I・D) では、冬季暴露開始の場合と同様な質量減少を示したにもかかわらず、暴露直後にわずかな膨張傾向が認められた。これは塗布時に供試体中に含まれていた水分と夏季の高温により ASR 膨張が促進されたことによるものと考えられる。

一方、防水形の表面被覆では冬季暴露開始 (I・C) の場合、暴露直後は低温のため ASR 膨張がみられなかったが、暴露後半年以降では無処理よりも大きい ASR 膨張を示した。夏季暴露開始の場合 (I・D) では、暴露直後から無処理と同程度の膨張を示し、ASR 膨張抑制効果は認められなかった。これらの自然暴露試験結果より、撥水形の表面被覆材は ASR 膨張を抑制し、防水形の表面被覆材で

は長期的には無処理よりも膨張率が大きくなる場合のあることが確認された。わが国の標準的な環境下では防水形の表面被覆よりも撥水形の表面被覆の方が, ASR 膨張抑制効果があると思われる。

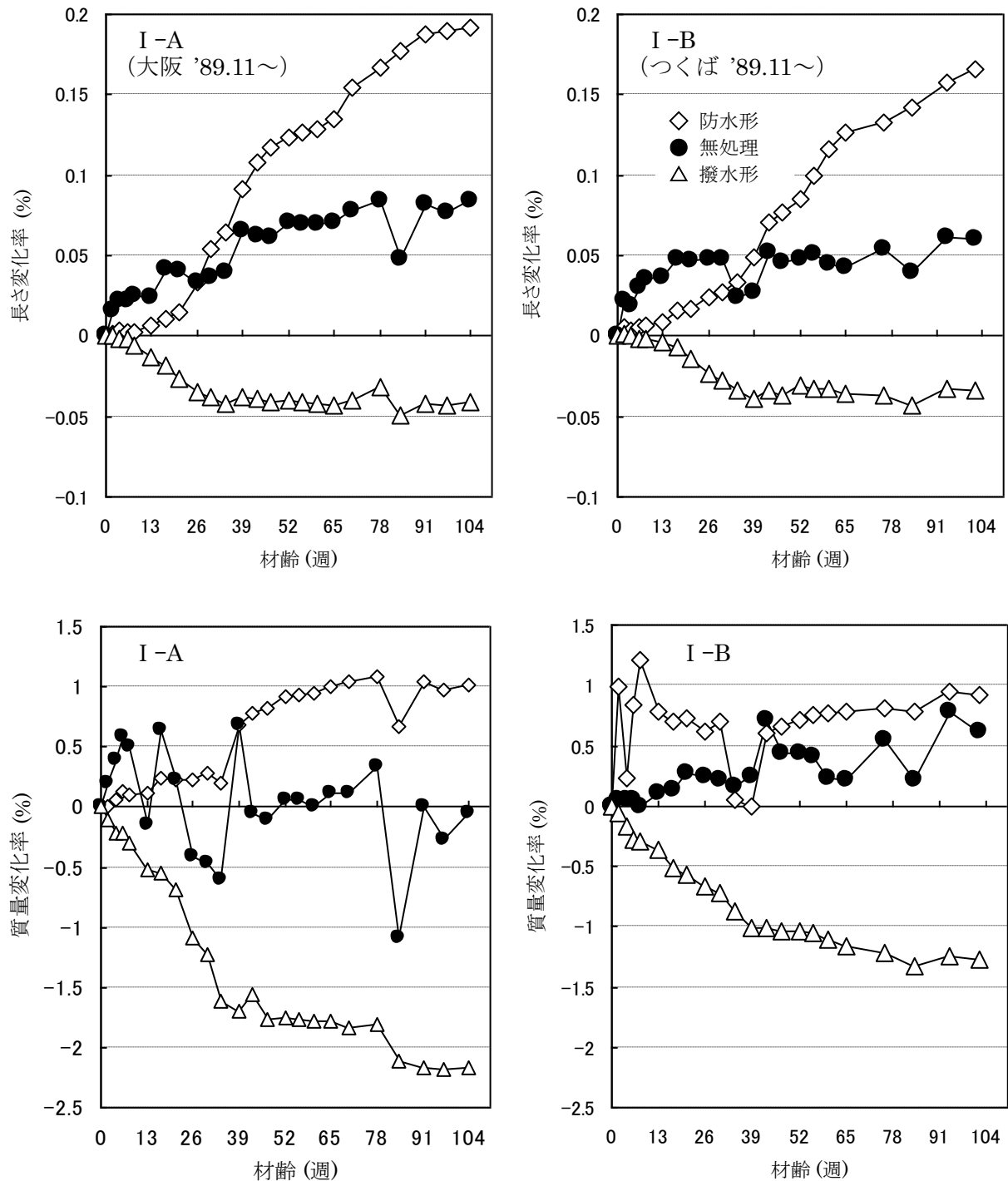


図 6.4.1 表面被覆後の長さ変化および質量変化測定結果
(自然暴露：表面水分 6~8%, 大阪&つくば)

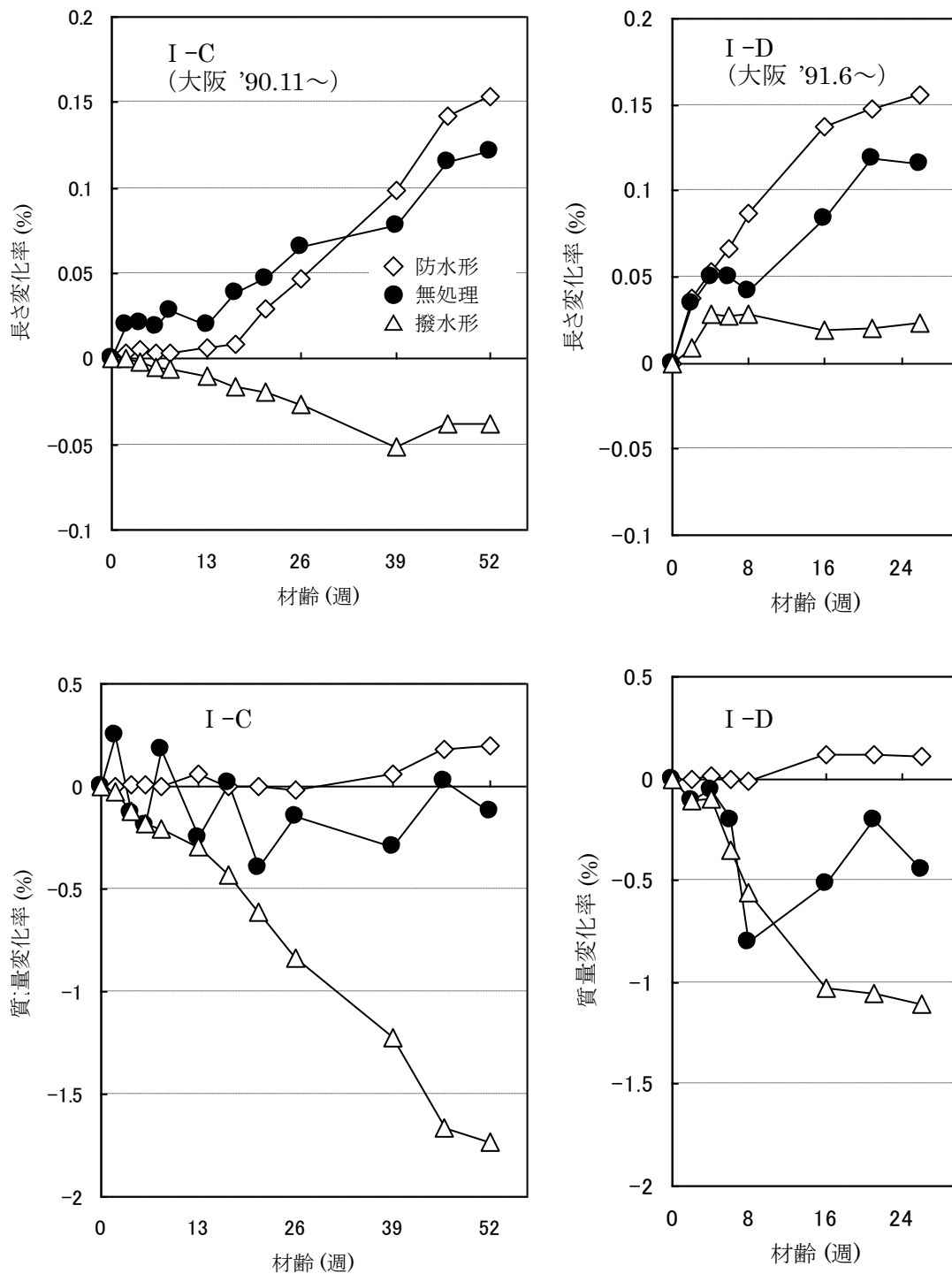


図 6.4.2 表面被覆後の長さ変化および質量変化測定結果
(自然暴露：表面水分 9~11%，大阪)

2) 促進試験

40℃の高温で湿度一定（100，90，85，80 および 75%RH）の促進条件下で行った試験結果（Ⅱ-A～Ⅱ-E）の一例（Ⅱ-B）を図 6.4.3 に示す．相対湿度 80%RH 以上の無処理の供試体が膨張する湿度条件下では撥水形表面処理の供試体も膨張し，また防水形表面被覆の供試体もひび割れ発生（8 週）までは，湿度に関係なくほぼ一定の膨張率を示す結果となった．40℃高温の湿度一定条件は表面被覆材の ASR 膨張抑制効果の確認試験として，自然暴露と整合性のある促進条件とはいえない．

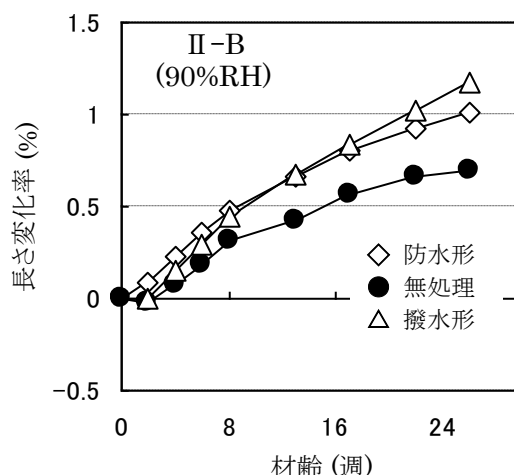


図 6.4.3 表面処理後の長さ変化測定結果
(40℃・90%RH 一定)

20℃の常温乾燥と 40℃の高温湿潤の繰り返し試験（Ⅲ-A～Ⅲ-C）における長さ変化の測定結果を図 6.4.4 に示す．常温乾燥と高温湿潤期間の比率が ASR 膨張に与える影響は表面被覆材を塗布した供試体では認められなかった．一方，無処理の供試体は湿潤期間が長くなるにつれて膨張率が大きくなる傾向が認められた．撥水形のいずれの表面処理材においても膨張傾向がみられ，自然暴露と整合性のある促進条件とはいえない．

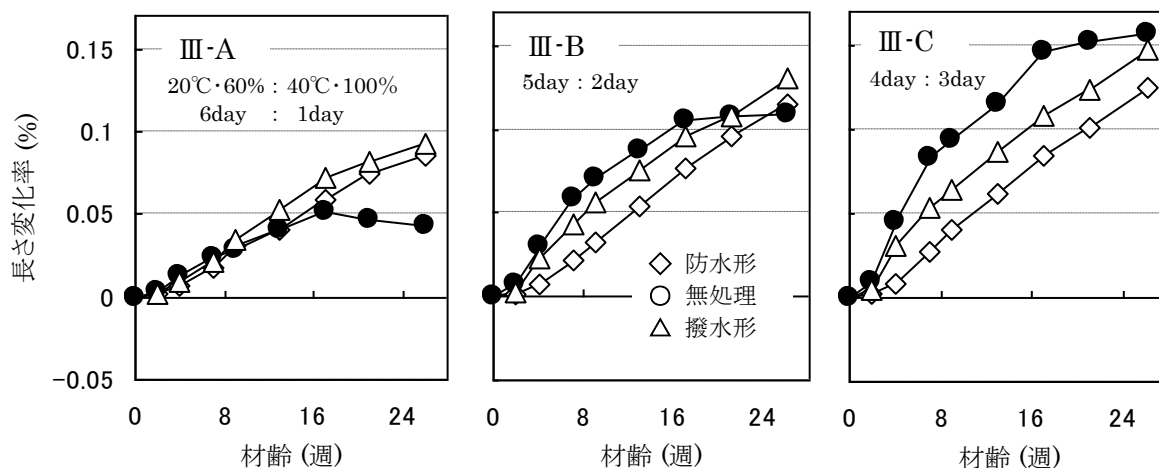


図 6.4.4 表面被覆後の長さ変化測定結果
(20℃・60%RH ⇄ 40℃・100%RH)

40℃の高温乾燥と高温湿潤の乾湿繰り返し試験（Ⅳ-A，Ⅳ-B）における長さ変化および質量変化測定結果を図 6.4.5 に示す．40℃の高温で乾湿繰り返しを行った場合，撥水形表面処理の供試体の膨張率は無処理および防水形表面被覆の供試体の膨張率に比べて乾燥と湿潤期間の比率の影響が大きく，乾燥期間を 5 日間と長くした促進条件（Ⅳ-A）では，撥水形表面処理の供試体で，初期にわずかな膨

張傾向がみられたが、長期的な膨張はほとんどみられず、一方、無処理および防水形表面被覆の供試体では同等の大きな膨張がみられた。これは自然暴露に近い傾向を示しているが、質量変化率の測定結果をみると、無処理および防水形表面被覆の供試体でも質量減少がみられ、これ以上乾燥期間を長くした場合、無処理の ASR 膨張まで抑制されてしまう可能性があり、表面処理材の膨張抑制効果の確認試験には適さないものと考えられる。

40℃の高温乾燥と 20℃の常温湿潤の乾湿繰り返し試験 (V-A, V-B) における長さ変化および質量変化の測定結果を図 6.4.6 に示す。この促進条件下における ASR 膨張挙動は、促進条件Ⅲで得られた試験結果と同様に、撥水形表面被覆の供試体は乾燥と湿潤期間の比率の影響を受けやすく、湿潤期間を 2 日間とする促進条件下 (VI-A) では無処理および防水形表面被覆の供試体が膨張を示したのに対し、撥水形表面被覆の供試体は収縮する傾向がみられ、自然暴露条件下と同様な膨張・収縮挙動を示した。

40℃の高温乾燥と 20℃の水中浸せきの乾湿繰り返し試験条件下における長さ変

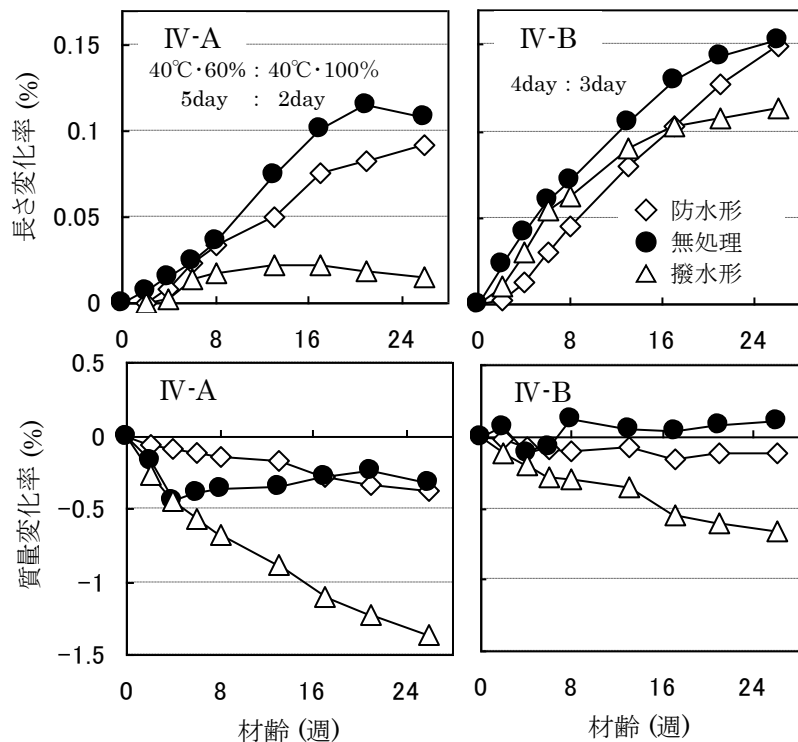


図 6.4.5 表面処理後の長さ変化および質量変化測定結果
(40℃・60%RH ⇔ 40℃・100%RH)

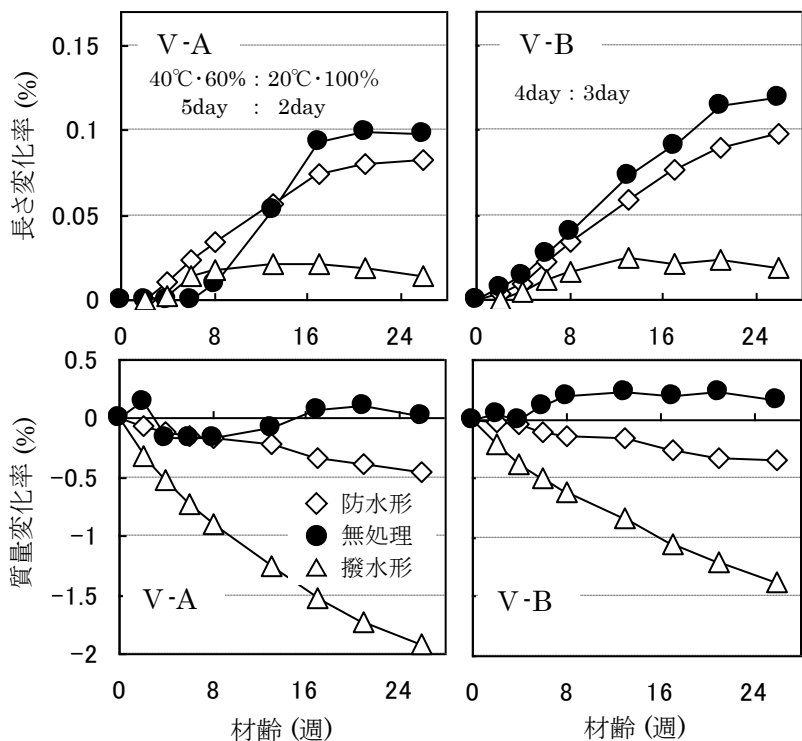


図 6.4.6 表面被覆後の長さ変化および質量変化測定結果
(40℃・60%RH ⇔ 20℃・100%RH)

化および質量変化の測定結果を図 6.4.7 に示す。1 週間のうち 1 日間水中浸せきすることにより，乾燥期間が 6 日間と長くなっても，無処理および防水形表面被覆の供試体では ASR 膨張が促進され，一方，撥水形表面被覆では乾燥収縮を起こすという結果が得られた。また 1 週間のうち 2 日間水中浸せきする試験条件下でも撥水形表面被覆の ASR 膨張抑制効果は認められたが，1 週間のうち 3 日間水中浸せきする試験条件下では撥水形表面被覆も ASR 膨張を示した。

これらの促進試験結果より，自然暴露において認められた無処理，防水形表面被覆および撥水形表面処理による ASR 膨張挙動のパターンは，40℃高温での高湿度一定養生条件下および 20℃の常温乾燥と 40℃の高温湿潤の繰り返し試験条件下では再現できず，逆に 40℃の高温乾燥と 20℃の常温湿潤の繰り返し試験条件下でのみ再現可能であることが確認された。今回検討した促進試験条件の中では，高温乾燥（40℃，R.H.60%）6 日間と常温水（20℃）1 日間を 1 サイクルとした乾湿繰り返し条件が，表面被覆材の ASR 膨張抑制効果について，自然暴露と最も整合性のある促進試験条件であった。

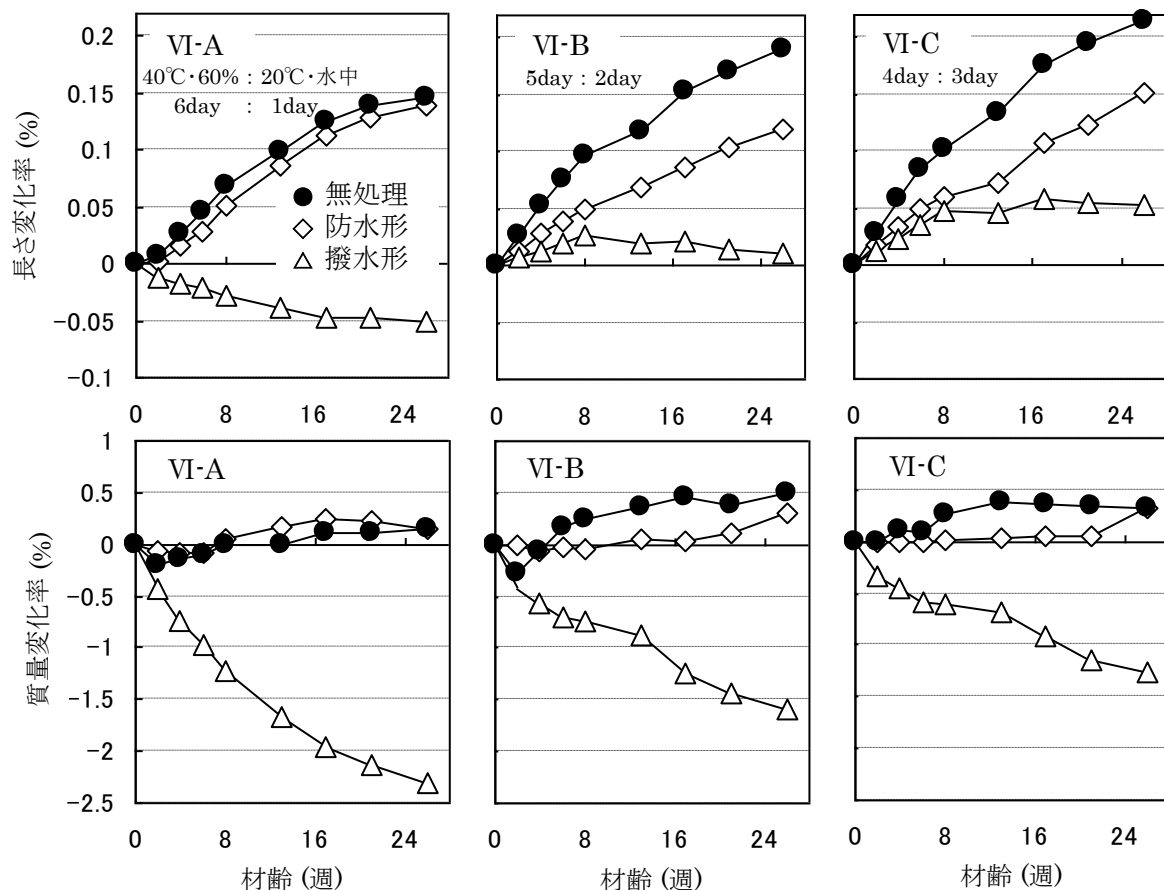


図 6.4.7 表面被覆後の長さ変化および質量変化測定結果
(40℃・60%RH ⇄ 20℃・水中)

3) 長さ変化率と質量変化率の関係

大阪とつくばでの自然暴露試験結果（I-A, I-B）および 40℃高温乾燥と 20℃水中浸せき（6 日間：1 日間）の乾湿繰り返し養生試験結果（VI-A）から得られた長さ変化率と質量変化率の関係を図 6.4.8 に示す。自然暴露の無処理供試体では明確な相関がみられないが、表面被覆材を塗布したものでは質量変化率と長さ変化率の間に明確な相関がみられた。また自然暴露と整合性のあった促進養生条件下のデータでも、表面被覆材の塗布を行った供試体の質量変化率と長さ変化率との間に、自然暴露とほぼ同様な相関がみられた。

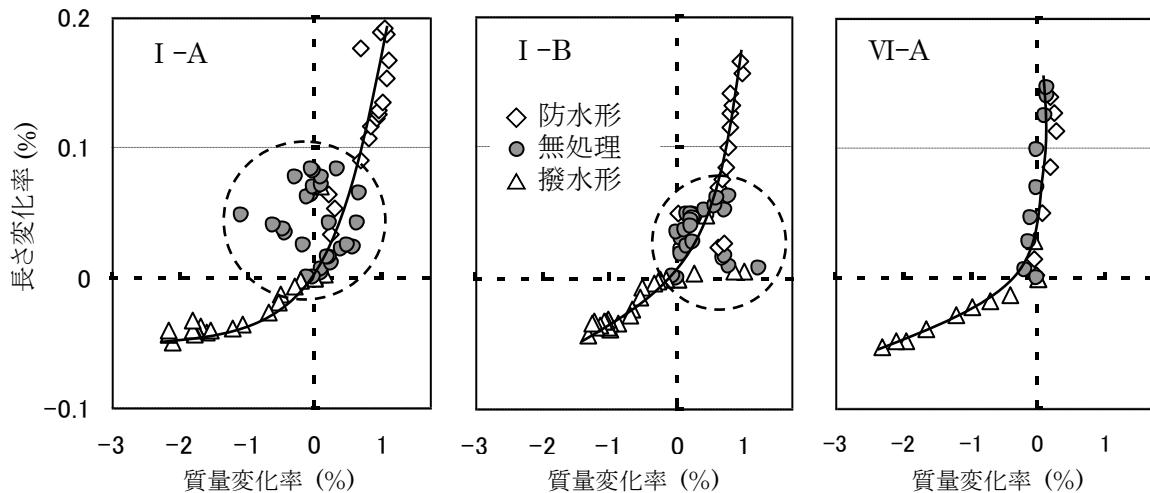


図 6.4.8 表面被覆後の長さ変化率と質量変化率の関係
(自然暴露と 40℃・60%RH ⇔ 20℃・水中)

6.5 本章のまとめ

無機系複合表面処理工法はシラン系含浸材と柔軟形 PCM 系表面被覆材から成り、6.1 節ではまずシラン系含浸材の浸透形防水材としての位置づけ、開発の歴史を示し、コンクリート中での反応メカニズム、撥水性の発現メカニズム等について考察し、表面の撥水性は促進耐候性試験の比較的早い段階から消失する可能性を示した。

つぎに 6.2 節では、シラン系含浸材の市販品 10 種類について、外観、主成分、比重、粘度、溶媒の種類および不揮発分を測定し、厳密にはシランの重合度やアルキル基の種類などによって揮発性が異なるが、概ね主成分濃度と相関があるものとみなして、含浸性、透水性、透湿性、塩化物イオン透過性、塩水浸せき面積等との関係を調べた。また相関があると推測される透水性と塩化物イオン透過性、塩化物イオン透過性と塩水浸せき面積との関係を考察した。透水性についてはサンシャインカーボンアーク促進耐候性試験で 100 時間後および 300 時間後の変化を測定した。本試験結果から得られた知見を以下にまとめる。

- 1) シラン系含浸材の市販品は不揮発分により 1%以下、約 3%、約 6%および 10%以上のタイプのも
のがあり、不揮発分が多いほど概ね含浸性も高くなり、透水性および透湿性は小さくなる傾向が
認められた。塩化物イオン透過性は不揮発分 1%以下のものがやや大きく、それ以外のものは概ね
同等に小さな値であった。
- 2) 塩化物イオン透過性は透水性が大きくなるほど概ね大きくなる傾向がみられたが、種類によるば
らつきが大きかった。塩水浸せき面積も塩化物イオン透過性が大きくなるほど、概ね増加する傾
向がみられたが、種類によるばらつきが大きかった。
- 3) シラン系含浸材の耐候性は予想に反してよく、SW300 時間後の透水性はやや小さくなる傾向が認
められた。

さらに 6.3 節では、無機系複合表面処理工法の基礎物性を測定し、ASR コンクリート供試体を用
いて膨張抑制効果を検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 本工法の透水性は $1.4 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 、透湿性は $7 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 、塩化物イオン透過性は $0.01 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ で、気中養生と水中養生の差は見られなかった。しかし引張伸び率は気中養生で 60%
に対して水中養生で 55%に、また零スパン伸びも気中養生で 5.2mm に対して水中養生で 4.6mm
と少し低下する傾向が見られた。耐衝撃性、耐屈曲性、耐沸騰水性、耐酸性および耐アルカリ性
については、塗膜に異常が認められなかった。
- 2) エポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、アクリルゴム系塗料の透水性はいずれも
 $0.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小さいが、同時にこれらの樹脂系塗料は透湿性も $1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小
さかった。本工法の透水性は樹脂系塗料に比べると若干大きい、PCM の約 1/30 と十分な防水
性で、透湿性はエポキシ樹脂系塗料の約 7 倍であった。PCM の透湿性は $24 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と最も
大きい、PCM は透水性も $129 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と大きかった。また本工法の零スパン伸びは約 5mm
とアクリルゴム系塗料の約 13mm に比較すると少ないが、エポキシ樹脂系塗料の約 1mm に対
して 5 倍の伸び能力であった。

- 3) SW500 時間後の透水性は 1.5 から 1.2 mg/cm²・day に、透湿性は 7 から 5 mg/cm²・day に、零スパン伸びは 5.2 から 4.5mm に低下したが、SW500 時間から 1000 時間にかけて、透水性、透湿性および零スパン伸びのいずれの物性もほとんど変化なかった。
- 4) ASR 促進材齢 6 週まで無処理および本工法処理のいずれも収縮側にあることから ASR は進行していなかったが、エポキシ被覆は ASR が進行していた。さらに 1 週間に 1 日水中浸せきする促進材齢 6 週以降では、水中養生時の吸水により無処理の供試体質量は乾燥時より約 1.3% 増加し、長さ変化率は急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1800×10^{-6} まで膨張した。本工法処理およびエポキシ被覆は吸水により乾燥時に比べて 0.05~0.3% の質量増加で同程度に少なかったが、エポキシ被覆では長さ変化率が急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1600×10^{-6} まで膨張したが、本工法処理の長さ変化率は、ほとんど変化なかった。

最後に 6.4 節では、ASR 反応性コンクリート供試体に撥水形および防水形の表面処理を施し、自然暴露および種々の促進養生条件下で長さ変化および質量変化を測定し、表面処理の ASR 膨張抑制効果と自然暴露と整合性のある促進養生条件について検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 自然暴露試験結果では撥水形の表面処理材は ASR 膨張を抑制し、逆に防水形の表面被覆材では長期的には無処理供試体よりも膨張率が大きくなった。
- 2) 各種促進養生試験の 20℃ の常温乾燥と 40℃ の高温湿潤の乾湿繰り返しの場合、乾燥と湿潤期間の比率が ASR 膨張に与える影響は、表面被覆材を塗布した供試体では認められなかったが、無処理供試体では湿潤期間が長くなるに伴って ASR 膨張も大きくなる傾向が認められた。
- 3) 40℃ の高温乾燥と 20℃ の常温湿潤の乾湿繰り返しの場合、撥水形の表面被覆を塗布した供試体の ASR 膨張挙動は乾燥と湿潤期間の比率に影響され、今回検討した促進養生条件の中では、高温乾燥 (40℃, R.H.60%) 6 日間と常温水中 (20℃) 1 日間を 1 サイクルとした乾湿繰り返し養生が、表面被覆材の ASR 膨張抑制効果について、自然暴露と最も整合性のある促進試験条件であった。

【第 6 章の参考文献】

- 1) 堀：浸透型吸水防止材を考察する，建築仕上技術 Vol.11, No.131 (1986)
- 2) J.D.N. Shaw, "Concrete Decay, Cause and Remedies", Construction Repair January/February, pp.24-33 (1993)
- 3) Ing J de Vries and R.B. Polder : Hydrophobic Treatment of Concrete, Proceedings of the Sixth International Conference on Structural Faults and Repair, Vol.2, pp.289-295 (1995)
- 4) Ch. Fliendner : Concrete Protection with Organosilicon Compound, Proceedings of International Congress on Polymers in Concrete, pp.603-610 (1995)
- 5) 久保善司，服部篤史，宮川豊章：シラン系表面処理による ASR 補修について，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，第 I 巻，pp.103~110 (2001)
- 6) 林大介，坂田昇，三村俊幸，神沢弘：シラン・シロキサン系撥水材の開発，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22, No.1, pp.301~306 (1995)

- 7) 田中博一 他：シラン系撥水剤の分子構造がコンクリートの撥水性に与える影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.25～30（1995）
- 8) 久保善司，久保富美子，堀耕次，宮川豊章：100%シランの発水性能について，セメント・コンクリート論文集 No.52，pp.734～739（1998）
- 9) 太田稔，國府勝郎：含浸系塗料による塩害防止の可能性，建築仕上技術 Vol.11，No.131，pp.78～82（1986）
- 10) 岩井弘：シラン化合物の系のコンクリート保護機能，建築仕上技術 Vol.11，No.131，pp.48～52（1986）
- 11) 神本英喜，若杉三紀夫：シラン系撥水材で処理したモルタルの諸物性について，セメント・コンクリート論文集，No.44，pp.606～611（1990）
- 12) Olafsson H. and Gestsson J. : Hydrophobing Agents for Protection of Low Quality Concrete, Nordic Concrete Research, publ. no.7, (1988)
- 13) 嶋谷宏文，若杉三紀夫，四方田信明，中野錦一：コンクリート用無機質系弾性補修材のアルカリ・シリカ反応抑制効果に関する研究，材料，Vol.36，No.406，pp.690～696（1987）
- 14) 宮川豊章，久田真，菅島章文，藤井学：発水剤によるアルカリ骨材反応の抑制，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10，No.2，pp.767～772（1988）
- 15) 松本茂，山口良弘，中上明久：アルカリ骨材反应用表面保護工の長期追跡点検結果報告，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，第2巻，pp.29-34（2002）
- 16) 濱田秀則，Tarek U.M，山路徹，小牟禮健一：アルカリ骨材反応が発生したコンクリートに対する表面被覆の適用性に関する実験的検討，日本材料学会，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，第3巻，pp.37～44（2003）
- 17) 阿部道彦，若杉三紀夫，田中政史，神本英喜：表面補修によるアルカリ・シリカ反応の抑制効果に関する研究”，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14，No.1，pp.927～932（1992）
- 18) Michihiko Abe, Mikio Wakasugi, Masashi Tanaka, Hideki Kamimoto : The Effect of Surface Coating on Inhibition of Alkali-Silica Reaction, RILEM International Conference on Rehabilitation of Concrete Structures, pp.137-142（1992）

第7章 無機系複合表面処理工法の長年月経過後の ASR 抑制効果と性能

7.1 はじめに

ASR で劣化したコンクリート構造物の補修に、シラン系表面含浸材と柔軟形 PCM 系表面被覆材からなる無機系複合表面処理工法（以下、本工法と略記）が適用されて、古い構造物では 20 年以上を経過した。本工法は適度な防水性と透湿性、いわゆるコンクリート構造物表面における水分の呼吸性とひび割れ追従性を特徴とするものであり、本工法による補修後 2～3 年までの短年月での ASR 抑制効果および性能については既に報告してきた¹⁾。また ASR 供試体に同様な表面処理工法を施し、屋外に長期間暴露した実験結果において、ASR 抑制効果が報告されている²⁾。

そこで、約 20 年の長年月を経た本工法の実構造物における ASR 抑制効果を把握するために、構造物表面に設置したポイントを用いて約 1 年間、長さ変化を測定した³⁾。さらにシラン系表面含浸材と柔軟形 PCM の性状を把握するために、構造物からコンクリートコアを採取して、シラン系表面含浸材の残存深さを示差熱分析で調べ、それぞれの深さでの防水性および透湿性を調べた。つぎに柔軟形 PCM 系については、防水性および透湿性に加えて、付着強さとひび割れ追従性も測定し、さらに、セメント粒子の水和およびポリマーフィルム相の状態を把握するために、電子顕微鏡観察、およびエネルギー分散型 X 線分光による元素分析を行った⁴⁾。

今回調査を行った補修後 20 年前後の対象構造物は、コンクリート塀、コンクリートサイロおよび建築物の柱で、それらの外観を写真 7.1.1 に示す。コンクリート塀およびコンクリートサイロは補修後約 20 年以上を経過しており、建築物の柱の補修は 1989 年、1991 年、1992 年および 1993 年にかけて施工されており、約 15～19 年間経過している。それらの補修時期、調査時期および経過年数等を表 7.1.1 に示す。また本工法を構成するシラン系表面含浸材、柔軟形 PCM 系表面被覆材およびトップコート材の概要を表 7.1.2 に示す。

コンクリート塀およびコンクリートサイロでは構造物表面に設置したポイントを用いた長さ変化の測定およびシラン系表面含浸材と柔軟形 PCM の性状調査を行い、建築物の柱では柔軟形 PCM の性状調査のみを行った。また柔軟形 PCM 系表面被覆剤の付着強さについては、他の構造物において



(コンクリート塀)



(コンクリートサイロ)



(建築物の柱)

写真 7.1.1 調査対象構造物の外観

補修後 5 年までの短年月での測定を行っているので、併せて報告する。短年月で調査対象とした構造物の補修時期、測定時期および経過年数等を表 7.1.3 に示す。

表 7.1.1 調査対象構造物の補修時期、調査時期および経過年数

構造物	補修時期	調査時期	経過年数(年)
コンクリート塀	1984 年 9 月	2006 年 10 月	22.1
コンクリートサイロ	1984 年 10 月	2006 年 10 月	22.0
建築物の柱	1989 年 3 月	2008 年 6 月	19.3
	1991 年 3 月		17.3
	1992 年 3 月		16.3
	1993 年 3 月		15.3

表 7.1.2 本工法を構成する塗布材料の概要

材料 (塗布仕様)	項目	内容
シラン系表面含浸材 (0.2kg/m ² , 1 回塗り)	主成分	アルキルアルコキシシラン (表 6.2.1 の G)
	外観	無色透明液体
	粘度	4mPa・s
	密度	0.8
柔軟形 PCM 系 表面被覆材 (2.3kg/m ² , 2 回塗り)	配合比	W/C=0.61 C:白色セメント S/C=1.5 S:炭酸カルシウム粉末 P/C=0.52 P:アクリル系ポリマー
	粘度	4000~9000mPa・s
	密度	1.45
トップコート材 (0.4kg/m ² , 2 回塗り)	主成分	アクリル系エマルジョン
	固形分	40%
	粘度	2000~5000mPa・s
	密度	1.05

表 7.1.3 短年月で付着強さを測定した構造物の
補修時期、測定時期および経過年数

補修対象	補修時期	測定時期	経過年数(年)
(実験室データ)	1987 年 6 月	1987 年 6 月	0.02
建築物の外壁 (大阪)	1987 年 6 月	1987 年 8 月	0.2
		1988 年 12 月	1.5
		1989 年 6 月	2
		1990 年 6 月	3
		1991 年 5 月	3.9
建築物の柱 (西宮)	1989 年 3 月	1990 年 12 月	1.8
建築物の外壁 (大阪)	1987 年 6 月	1991 年 2 月	3.7
栈橋の梁 (神戸)	1985 年 6 月	1990 年 9 月	5.3

7.2 無機系複合表面処理工法の長年経過後の ASR 抑制効果（その 1：コンクリート塀）

7.2.1 試験目的

シラン系表面含浸材と柔軟形 PCM 系被覆材の複層仕様で構成される無機系複合表面処理工法を ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工事に適用した例としては、写真 7.2.1 に示す大阪府下の生コン工場のコンクリート塀が最も古く、補修後 20 年以上を経ている。構造物は図 7.2.1 に示すように、全長約 30m、高さ約 1m、幅約 0.2m のコンクリート塀で、昭和 50 年頃に施工され、昭和 60 年（1985 年）に、そのうち約 6m を本工法のみで、約 9m をエポキシ樹脂注入を併用した本工法により補修した。



写真 7.2.1 コンクリート塀の外観

そこで、本工法の長年経過後の ASR 抑制効果を調べるために、構造物の外観変状を目視で調査し、さらに ASR 膨張挙動に関して、構造物表面に設置したポイントを用いて、長さ変化を 1 年間測定した。また構造物から採取したコアを用いて、粗骨材の岩種を判定し、ASR 残存膨張量を測定し、含有塩分量および水溶性アルカリ量を分析した。さらに圧縮強度および静弾性係数も測定した²⁾。

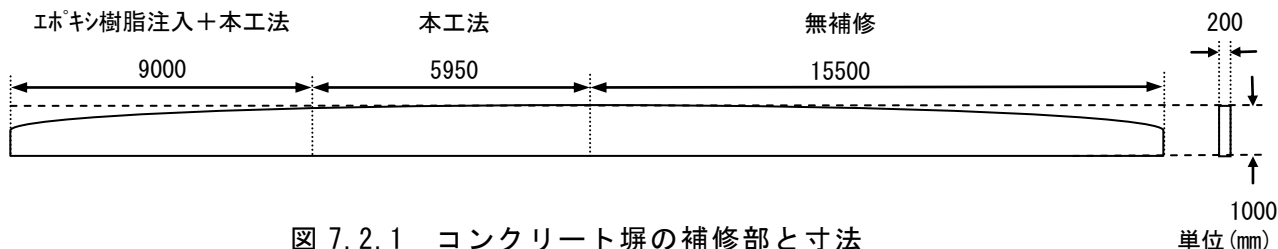


図 7.2.1 コンクリート塀の補修部と寸法

7.2.2 試験方法

調査手順のフローチャートを図 7.2.2 に示す。コンクリートの表面を水洗後、目視観察および写真撮影により、ひび割れ、膨れ、剥がれ等の外観変状を調査した。次にホイットモア式ひずみ計（側長：250mm、測定精度：1/1000mm）およびコンタクト・ストレインゲージ（側長：100mm、測定精度 1/1000mm）により構造物表面の長さ変化を測定した。1セット当たりの測定用ポイントの配置を図 7.2.3 に、全体的な割付を図 7.2.4 に示す。また、全体的な膨張挙動を把握するために、約 6m 間隔でデジタルレーザーメーターを用いて測定を行った。それぞれの測定セット数を表 7.2.1 に示す。図 7.2.4 は RC 塀の東面を示すが、裏面にあたる西面でも、ほぼ同位置でホイットモアひずみ計およびコンタクト・ストレインゲージによる測定を行った。長さ変化の測定期間は、平成 17 年 7 月～平成 18 年 7 月、測定頻度は、基長測定後、2 週間に 1 回を目安とした。

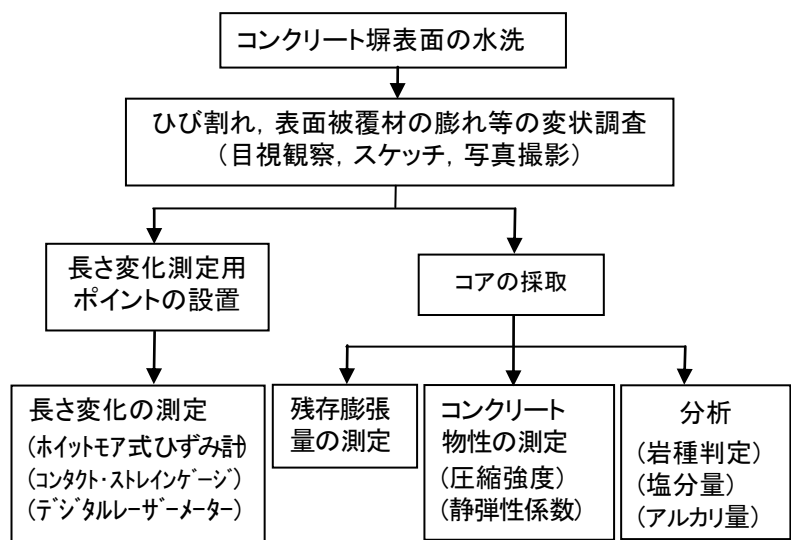


図 7.2.2 調査手順のフローチャート

表 7.2.1 長さ変化の測定セット数

測定部位	ホイットモア式 ひずみ計	コンタクト・ ストレインゲージ	デジタル レーザーメーター
無補修	8 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 1 (東面)
本工法	2 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 1 (東面)
球形注入 + 本工法	4 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 2 (東, 西面)	1 セット× 1 (東面)

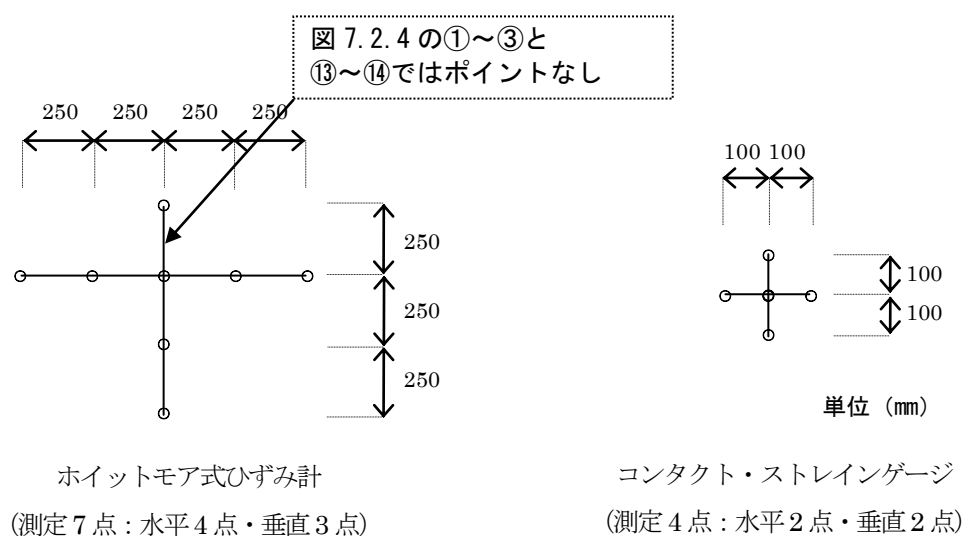


図 7.2.3 1 セット当たりの測定用ポイントの配置

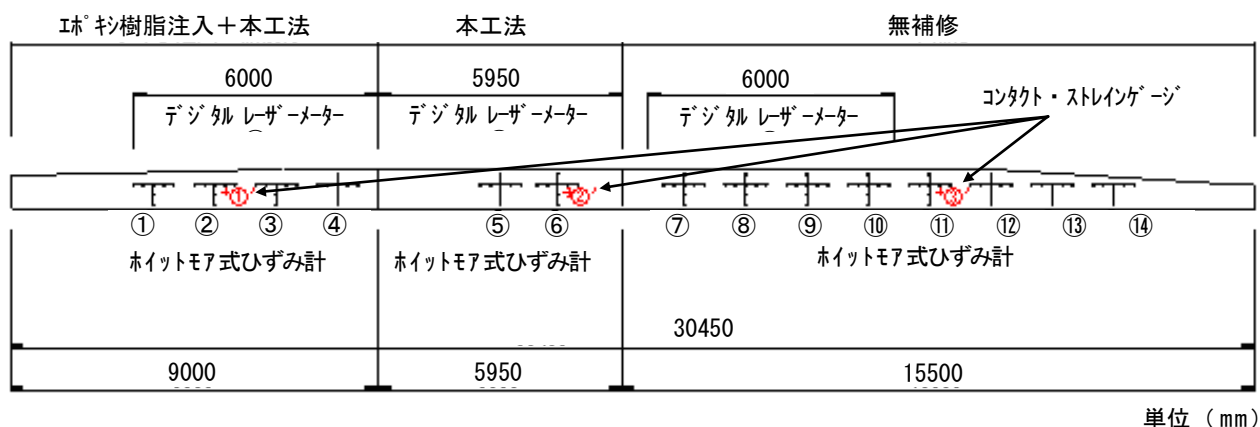


図 7.2.4 ホイトモ7式ひずみ計，コンタクト・ストレインゲージおよびデジタルレーザーメーターの測定位置

ASR 残存膨張の測定用コアの採取位置および数量を表 7.2.2 に示す。ASR 残存膨張量の測定は、JCI-DD2「アルカリシリカ反応を生じたコンクリート構造物のコア試料による膨張率の測定方法（案）」〔（社）日本コンクリート工学協会〕に準じて行った。

表 7.2.2 ASR 残存膨張測定用コア

コアの採取位置		数量
無補修部		2 本
補修部	本工法	2 本
	エポキシ樹脂注入 + 本工法	2 本

コアの塩分量は、JCI-SC5「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法」に準じて、全塩分量分析を行った。水溶性アルカリ量は、平成元年 5 月（財）土木研究センター「建設省総合技術開発プロジェクト コンクリートの耐久性向上技術の開発 土木構造物に関する研究成果」（以下、「総プロ」と称す）の「付属資料 3.3 コンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析方法（案）」に準じて分析した。

圧縮強度は、JIS A 1107「コンクリートからのコア及びはりの切り取り方法並びに強度試験方法」および JIS A 1108「コンクリートの圧縮試験方法」に準じて行った。また静弾性係数は、JIS 原案「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準じて行った。またコア中より取り出した粗骨材を、鉱物顕微鏡により観察し、代表的な岩種の推定および構成割合の把握を行った。

7.2.3 試験結果および考察

1) 外観変状の調査結果

無補修部の外観変状の調査結果を図 7.2.5 および写真 7.2.2 に示す。無補修部のひび割れは西面に多く、東面に少なかった。本工法のみによる補修部の外観変状の調査結果を図 7.2.6 および写真 7.2.3 に示す。本工法の施工前の状況が、ほぼ無補修部と同等であったことから、表面被覆材上にまで発生しているひび割れは少なく、良好なひび割れ追従性を維持していることが確認された。

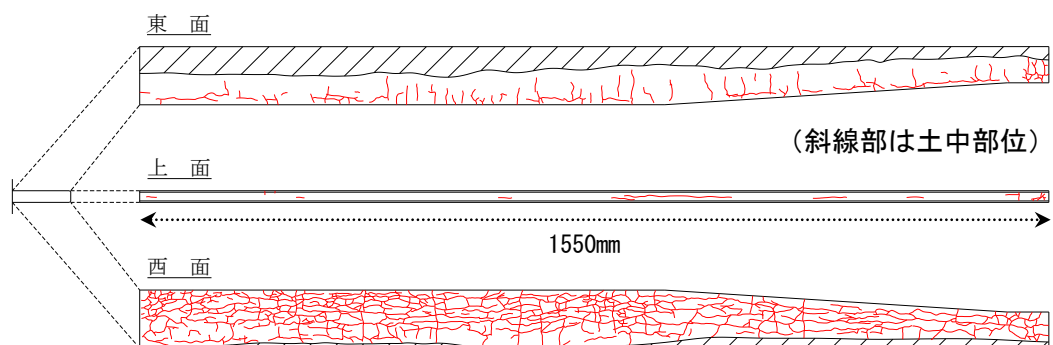


図 7.2.5 無補修部の外観変状の調査結果



写真 7.2.2 無補修部の外観変状の調査結果

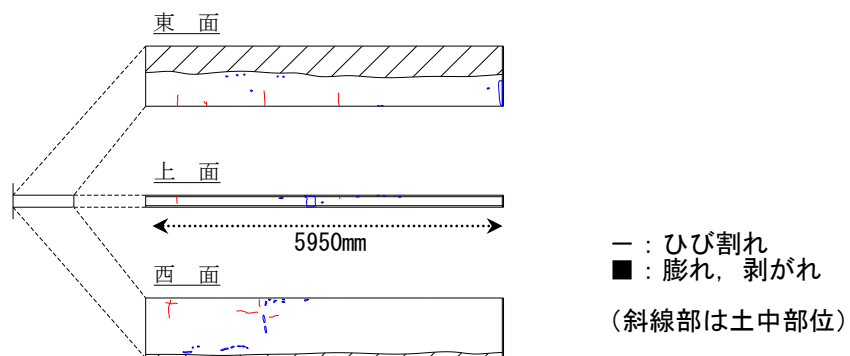


図 7.2.6 本工法による補修部の外観変状の調査結果



写真 7.2.3 本工法による補修部の外観変状の調査結果

エポキシ樹脂注入と本工法の併用工法による補修部の外観変状の調査結果を図 7.2.7 および写真 7.2.4 に示す。本工法のみによる補修部と同様に、表面被覆材上にまで発生しているひび割れは少ないことが確認された。ただし、本工法のみによる補修部と比べて、ひび割れの発生程度は同等であり、エポキシ樹脂注入の有無は表面被覆材上に発生するひび割れの多少に、あまり影響していなかった。

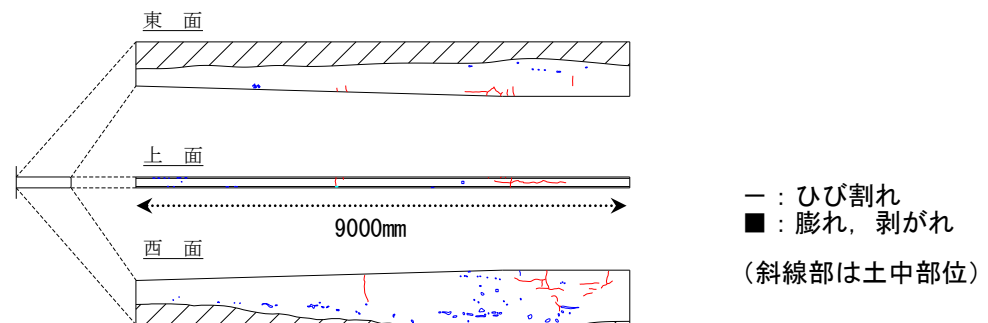


図 7.2.7 エポキシ樹脂注入＋本工法による補修部の外観変状の調査結果

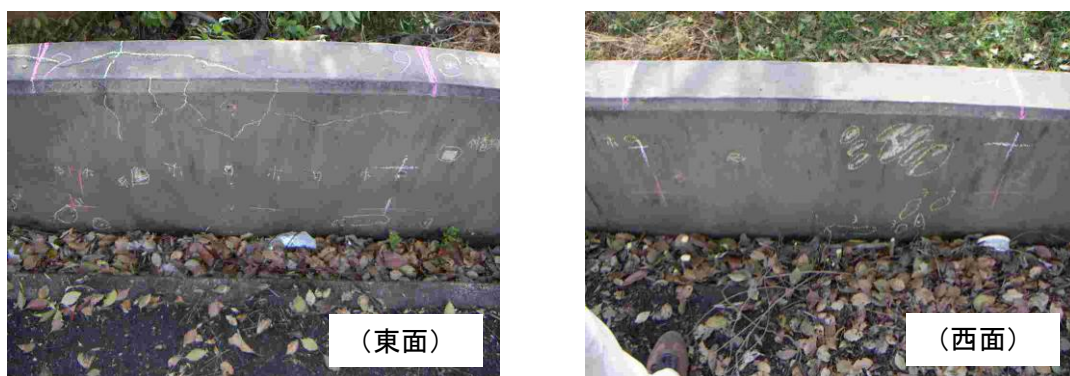


写真 7.2.4 エポキシ樹脂注入＋本工法による補修部の外観変状の調査結果

補修後 20 年の外観変状調査結果から、表面被覆材上にまで発生しているひび割れは、補修前の状況が無補修部と同様であったことから、ある程度の良好なひび割れ追従性は維持しており、本工法による補修効果が確認された。ただしエポキシ樹脂注入の有無による有意差は認められなかった。

表面被覆材上に生じたひび割れは、20 年前の補修直後から 21 ヶ月経過までの調査では、確認されておらず、さらにその後 20 年間経過する間で、生じたものである。これらのひび割れは下地コンクリートのひび割れ幅の変動が大きく、限界を越えた繰り返しの変動に追従できずに、柔軟形 PCM 上に発生したものと推測される⁵⁾。柔軟形 PCM の動的ひび割れ追従性は、樹脂系材料に比べて低く、比較的少ない繰り返しの数でひび割れ発生することが報告されており⁶⁾、同様な状況が発生したものと考えられる。表面被覆材のひび割れ追従性については静的な性能に加えて動的なひび割れ追従性も重要視されはじめており⁷⁾⁸⁾、動的ひび割れの発生メカニズムに関しても種々の考察が加えられており⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾、柔軟形 PCM の動的ひび割れ追従性の向上は今後の課題と考えられる。

2) 補修後 20 年経過後の 1 年間の長さ変化測定結果

補修後 20 年を経過して、無補修部、本工法による補修部およびエポキシ樹脂注入と本工法の併用工法による補修部について、ホイットモア式ひずみ計，コンタクト・ストレーンゲージによる水平方向および垂直方向の膨張挙動およびデジタルレーザーメーターによるトータルな水平方向の膨張挙動を，1 年間測定した結果を図 7.2.8～7.2.10 に示す。

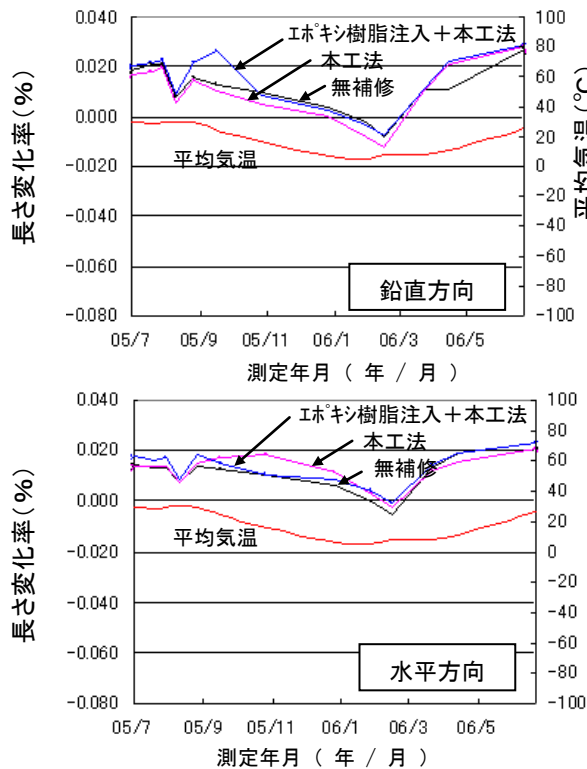


図 7.2.8 補修後 20 年経過後のコンクリート
塀表面の長さ変化測定結果
(ホイットモア式ひずみ計)

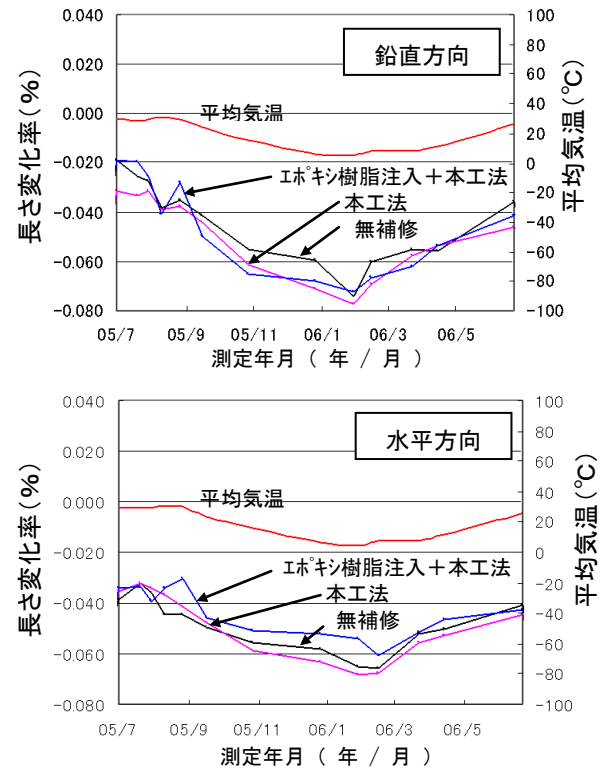


図 7.2.9 補修後 20 年経過後のコンクリート
塀表面の長さ変化測定結果
(コンタクト・ストレーンゲージ)

補修直後に行われた同構造物の材令 21 ヶ月までの鉛直方向での長さ変化率測定結果では，図 7.2.11 に示すように，無補修部と補修部で明確な差が認められた¹⁾が，今回の補修後 20 年を経過した後の長さ変化率測定結果からは気温との変化には相関があるものの，無補修部と補修部で明確な差は認められなかった。また水平方向での長さ変化の挙動は，ホイットモア式ひずみ計，コンタクト・ストレーンゲージおよびデジタルレーザーメーターのいずれの測定結果でも，有意な差が認められなかった。鉛

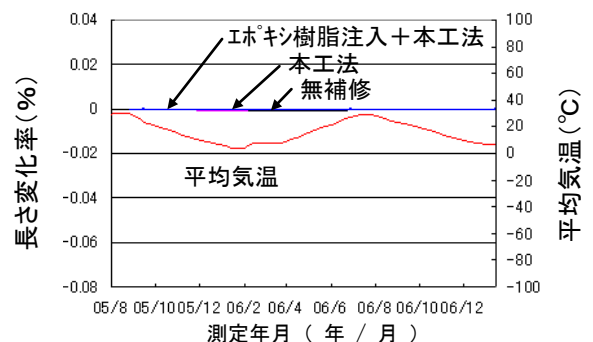


図 7.2.10 補修後 20 年経過後のコンクリート
塀表面の長さ変化測定結果
(デジタルレーザーメーター)

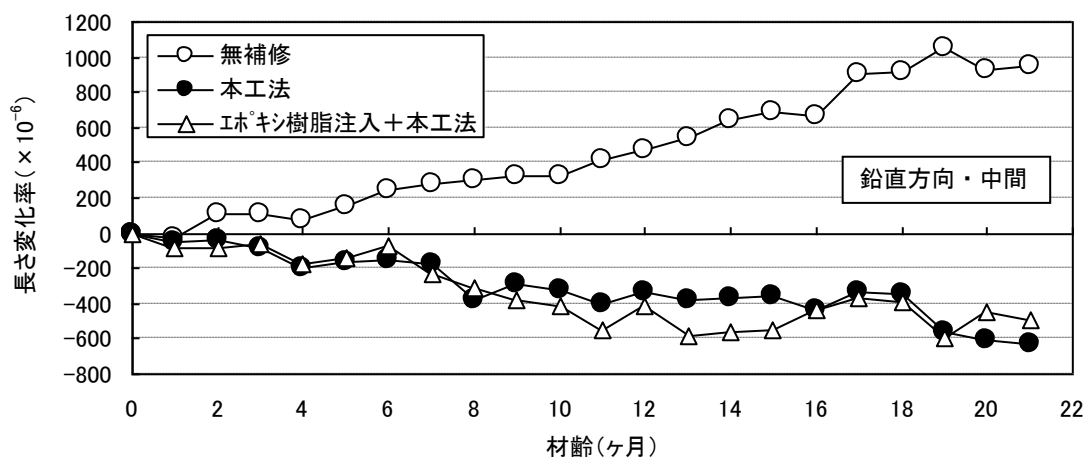


図 7.2.11 補修直後のコンクリート塀表面の長さ変化測定結果（ホイットモア式ひずみ計）¹⁾

直方向ではホイットモア式ひずみ計による測定結果で、無補修部および補修部のいずれも、1 年後に若干の膨張挙動を示していた。

3) コアの残存膨張量試験結果

コアの残存膨張量の測定結果を図 7.2.12 に示す。エポキシ樹脂注入と本工法の併用工法による補修部のコアの残存膨張量が若干大きいですが、いずれの部位のコアも膨張余力を残していることが確認された。また、試験後のコアには写真 7.2.4 に示すように、アルカリシリカゲルの析出が認められた。

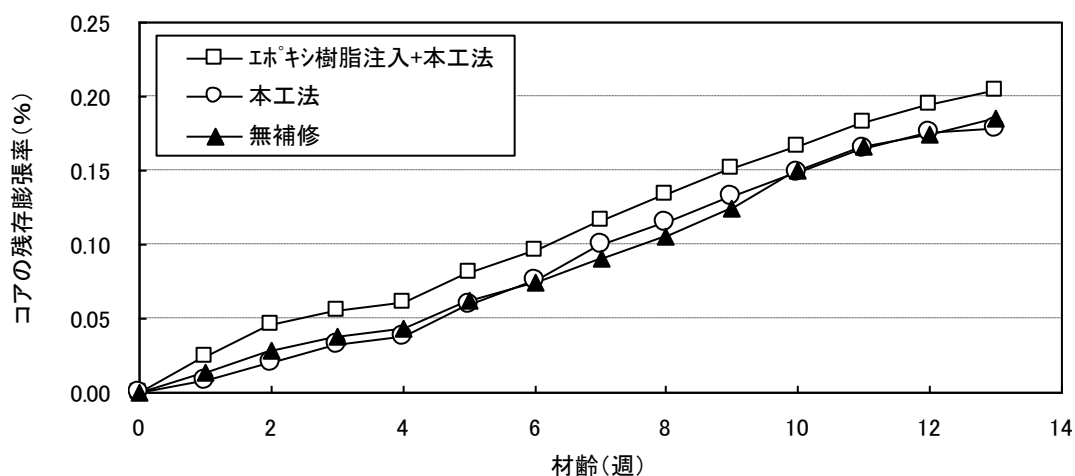


図 7.2.12 コアの残存膨張率測定結果

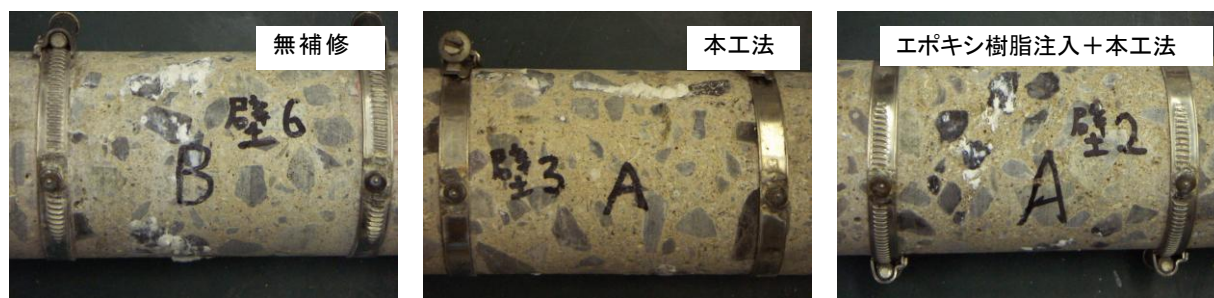


写真 7.2.5 コアの残存膨張量試験後の試験体外観

4) コアの塩分と水溶性アルカリ量の分析結果

コアの全塩分量分析結果を表 7.2.3 に、水溶性アルカリ量分析結果を表 7.2.4 に示す。アルカリ量は等価アルカリ (R_2O) に換算して表示する。いずれもその表示単位は、コンクリートの単位容積質量を 2.3g/cm^3 として、気乾状態のコンクリート試料中の質量百分率(%), あるいはコンクリート 1m^3 中の質量(kg/m^3)に換算したものである。

コアの全塩分量は、深度 0～2cm で 0.18 kg/m^3 と著しく少なく、深度 2～6cm では 1 kg/m^3 以上の値を示し、それより深い位置では 1 kg/m^3 弱の塩分量が確認された。深度 0～2cm の塩分は、一部がさらに深い位置に移動し、一部が表面から溶出したものと推定される。一方、コアの水溶性アルカリ量は、深度 2～4cm で 2.1 kg/m^3 と少なく、他の深度では 4kg/m^3 前後の量が確認され、塩分量とは異なる分布が確認されたが、その原因は不明である。

表 7.2.3 コアの含有塩分量の分析結果

採取面	深度 (mm)	E_1 [Cl-%]	E_2 [Cl- kg/m^3]
本工法	0～2	0.008	0.18
	2～4	0.050	1.15
	4～6	0.046	1.06
	6～8	0.040	0.92
	8～10	0.040	0.92

表 7.2.4 コアの水溶性アルカリ量の分析結果

採取面	深度 (mm)	水溶性アルカリ量分析結果	
		(%)	(kg/m^3)
本工法	0～2	0.18	4.1
	2～4	0.09	2.1
	4～6	0.15	3.5
	6～8	0.18	4.1
	8～10	0.15	3.5

5) コアの圧縮強度と静弾性係数試験結果

コアの圧縮強度と静弾性係数試験結果を表 7.2.5 および図 7.2.13 に示す。図中の実線は土木学会式による、破線は建築学会式による圧縮強度と性弾性係数の関係を示す。ASR により劣化したコアの静弾性係数は、圧縮強度から推定される値に対して極端に低下することが報告されており¹²⁾¹³⁾、本試験結果でも圧縮強度から推定される性弾性係数の約半分にまで低下していた。とくに無補修部に比べて補修部の静弾性係数が低かった。測定数が少ないのでこの傾向が有意であるのか、ばらつきの範囲内なのかは判断できない。

表 7.2.5 コアの圧縮強度と静弾性係数試験結果

部位	密度 (g/cm^3)	圧縮強度 (N/mm^2)	静弾性係数 (kN/mm^2)
無補修	2.26	21.4	11.5
本工法	2.25	18.3	6.1
エポキシ樹脂注入+本工法	2.21	19.0	7.0

6) 粗骨材の岩種判定結果

参考までに測定したコアの粗骨材の岩種は石灰岩 50%, 珪岩 30%, 泥岩 20%であった。

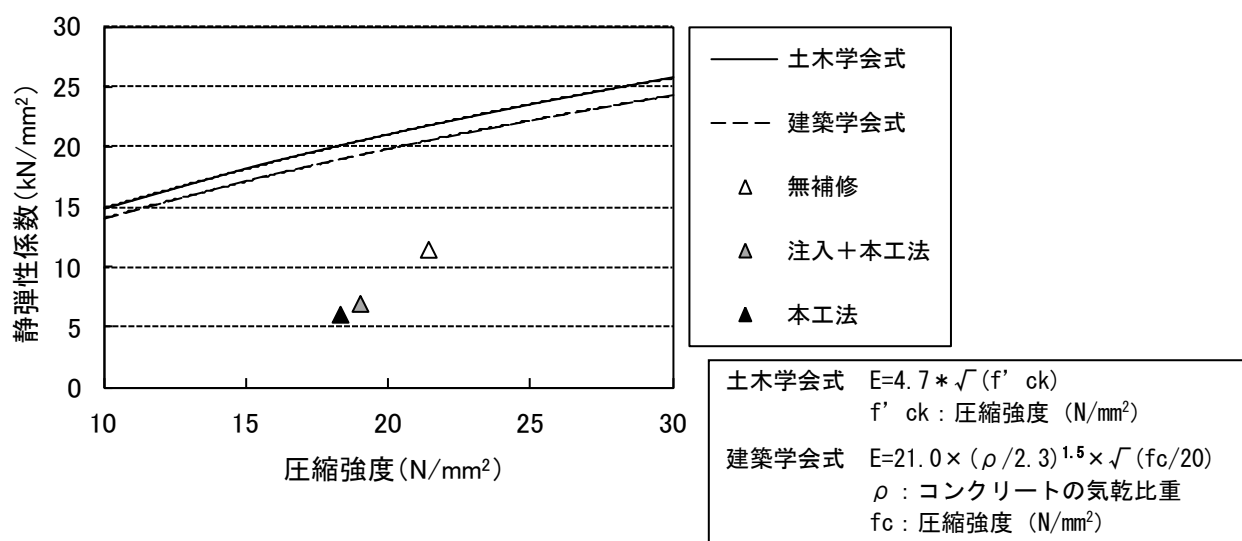


図 7.2.13 コアの圧縮強度と静弾性係数の関係

7.2.4 まとめ

大阪府下の生コン工場のコンクリート塀（全長約 30m，高さ約 1m）は，昭和 50 年頃に施工され，ASR による劣化が見られたため，昭和 60 年に，その半分を本工法およびエポキシ樹脂注入を併用した本工法により補修した．その後約 20 年を経過して，外観変状の目視観察，1 年間の構造物表面長さ変化率の測定，採取コア供試体による ASR 残存膨張の測定，塩分量および水溶性アルカリ量の測定，圧縮強度および静弾性係数の測定を行い，本工法の長期的な性能を調べた結果を以下にまとめる．

- 1) 補修後 20 年を経過すると，表面被覆材上に軽微なひび割れが観察されたが，補修前のひび割れ状況を考慮すると良好な外観を維持していた．
- 2) 補修後 20 年を経過して，構造物表面の長さ変化を 1 年間測定した結果，無補修部および補修部のいずれも，ほとんど ASR 膨張を示さなかった．
- 3) 無補修部および補修部から採取したコアの残存膨張量は，いずれも約 2000 μ で，潜在的に ASR 膨張量が残存していた．
- 4) コンクリート中の塩分は 0～2cm の表層からの溶出と 2cm 以上のさらに深いところへの移動が認められ，一方，水溶性アルカリは 0～2cm の表層からほとんど溶出しておらず，逆に 2～4cm の深度で薄くなっていた．
- 5) 構造物から採取したコアの静弾性係数は，圧縮強度から推定される値に対して，約半分にまで低下していた．

7.3 無機系複合表面処理工法の長年経過後の ASR 抑制効果（その 2：コンクリートサイロ）

7.3.1 試験目的

本工法を ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工事に適用した例としては、写真 7.3.1 に示す大阪府堺市にある生コン工場のコンクリートサイロが 2 番目に古く、補修後約 20 年以上を経ている。コンクリートサイロの大きさは、高さ 31.5m、直径 22.2m、容量 12000t で、その断面を図 7.3.1 に示す。

基礎部には普通セメントが、筒身にはフライアッシュセメントが使用され、筒身はスライディング工法で施工された。粗骨材として ASTM 化学法で潜在的有害 ($Sc=807\text{mmol/l}$, $Rc=119\text{mmol/l}$) と判定される古銅輝石安山岩を、細骨材として海砂を使用しており、基礎部には写真 7.3.2 に示すような ASR による膨張ひび割れが生じていたが、筒身にはほとんど損傷がみられなかった。

したがって補修は主として基礎部に施した。東面は本工法のみで、南面はエポキシ樹脂注入と本工法の併用工法で補修し、西面と北面は未補修のまま、約 3 年間半の補修後の追跡調査を行った。その後、西面および北面も本工法で補修した。これらの東西南北の施工面ごとの補修および調査履歴と補修後の経過年数を表 7.3.1 に示す。このコンクリートサイロ基礎部は、補修後 20 年および 16.5 年を経過しており、これらの外観変状を目視で調査するとともに、ASR 膨張挙動に関する長さ変化の測定を約 1 年間行い、さらにコア試験体による残存膨張率の測定、圧縮強さおよび静弾性係数の測定等を行い、本工法の長期的な補修効果を調べた。

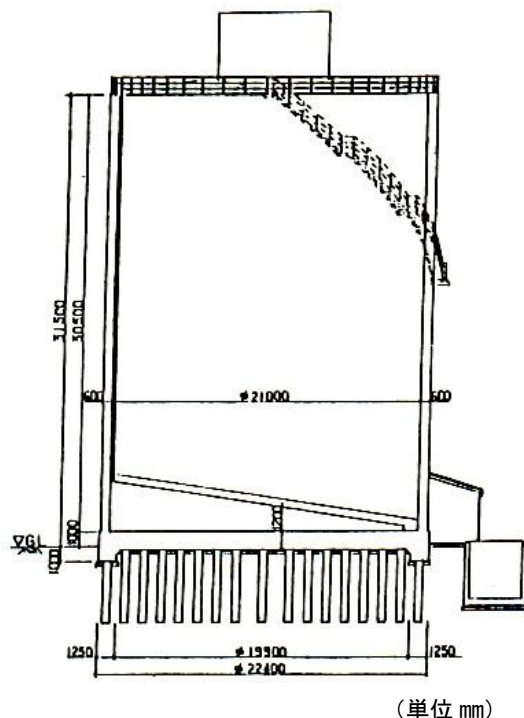


図 7.3.1 コンクリートサイロの断面図



写真 7.3.1 コンクリートサイロの外観
(補修後約 20 年経過)



写真 7.3.2 コンクリートサイロ基礎部の
ASR ひび割れ (補修前)

表 7.3.1 コンクリートサイロの施工面ごとの補修および調査履歴と補修後の経過年数

施工面	補修および調査履歴			補修後の経過年数
	1985 年 8 月の補修仕様	1985 年 8 月～1989 年 2 月 (3.5 年間)	1989 年 3 月の補修仕様	
東面	本工法	追跡調査項目 1) 外観変状 2) 構造物表面の長さ変化	(継続)	20 年
西面	(未補修)		本工法	16.5 年
南面	エポキシ樹脂注入＋本工法		本工法	16.5 年
北面	(未補修)		(継続)	20 年

7.3.2 試験方法

調査手順は前述のコンクリート塀の場合と同様に、図 7.3.2 に示すフローチャートに従って行った。ただし、コアの塩分量、水溶性アルカリ量および岩種判定は、本構造物では行っていない。補修面を水洗後、目視観察および写真撮影により、ひび割れ、膨れ、剥がれ等の外観変状を調査した。

次にホイットモア式ひずみ計（側長：250mm，測定精度：1/1000mm）およびコンタクト・ストレインゲージ（側長：100mm，

測定精度 1/1000mm）により構造物表面の長さ変化を測定した。1 セット当たりの測定用ポイントの配置を図 7.3.3 に示す。それぞれの測定セット数を表 7.3.2 に示す。東西南北の 4 面で測定位置は、GL から 1m までで 1 箇所、1m～2m の間で 1 箇所の合計 2 箇所とした。長さ変化の測定期間は、平成 17 年 8 月～平成 18 年 8 月、測定頻度は基長測定後、2 週間に 1 回を目安とした。

ASR 残存膨張の測定用コアを、コンクリートサイロ基礎部の東西南北面からそれぞれ 1 本採取し、JCI-DD2「アルカリシリカ反応を生じたコンクリート構造物のコア試料による膨張率の測定方法（案）」に準じて測定した。圧縮強度は、JIS A 1107「コンクリートからのコア及びはりの切り取り方法並びに強度試験方法」および JIS A 1108「コンクリートの圧縮試験方法」に準じて測定した。また静弾性係数は、JIS 原案「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準じて測定した。

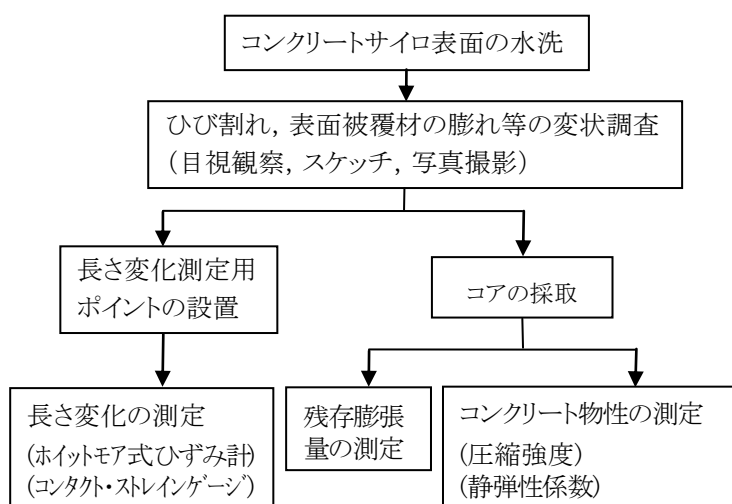


図 7.3.2 調査手順のフローチャート

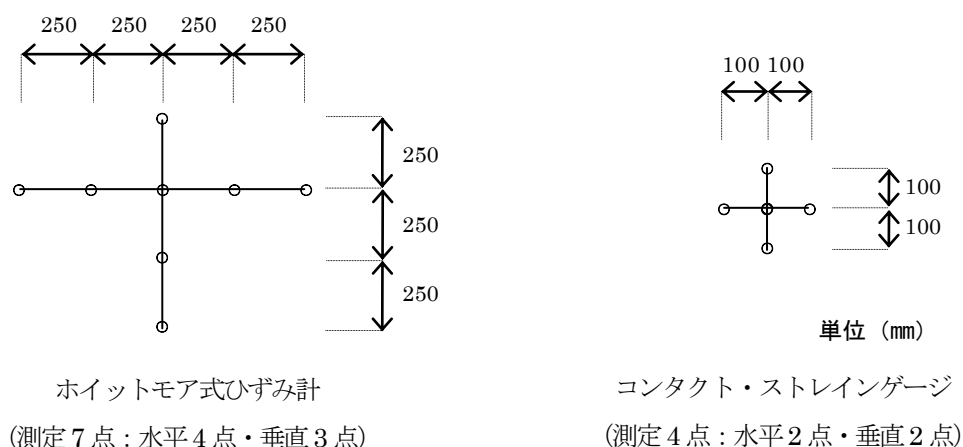


図 7.3.3 1 セット当たりの測定用ポイントの配置

表 7.3.2 長さ変化の測定セット数

測定箇所	長さ変化測定法	
	ホイットモア式ひずみ計	コンタクト・ストレインゲージ
東面	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)
西面	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)
南面	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)
北面	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)	1 セット× 2 (筒身, 基礎部)

7.3.3 試験結果および考察

1) 外観変状の調査結果

コンクリートサイロの外観変状の調査結果を写真 7.3.3 および図 7.3.4 に示す。ひび割れは南面に最も多く、東面は斜線部の箇所が調査不可につき不明であるが、調査できる範囲では北面と同様に少なく、西面は北よりの方には少なく、南よりの方に多くみられた。

南面および西面は日射量が多く、下地コンクリートのひび割れ幅の変動が大きいものと推測される。補修直後より約 3 年半までの追跡調査結果(西面および北面は未補修)では、東面および南面のいずれの施工面にもひび割れは認められず、約 20 年間の経過後に、南面と南よりの西面に、ひび割れが多く発生した原因として、これらの面では下地コンクリートのひび割れ幅の変動が大きく、限界を越えた繰り返しの変動に追従できずに、柔軟形 PCM 上にひび割れが発生したも



写真 7.3.3 コンクリートサイロの外観変状調査結果

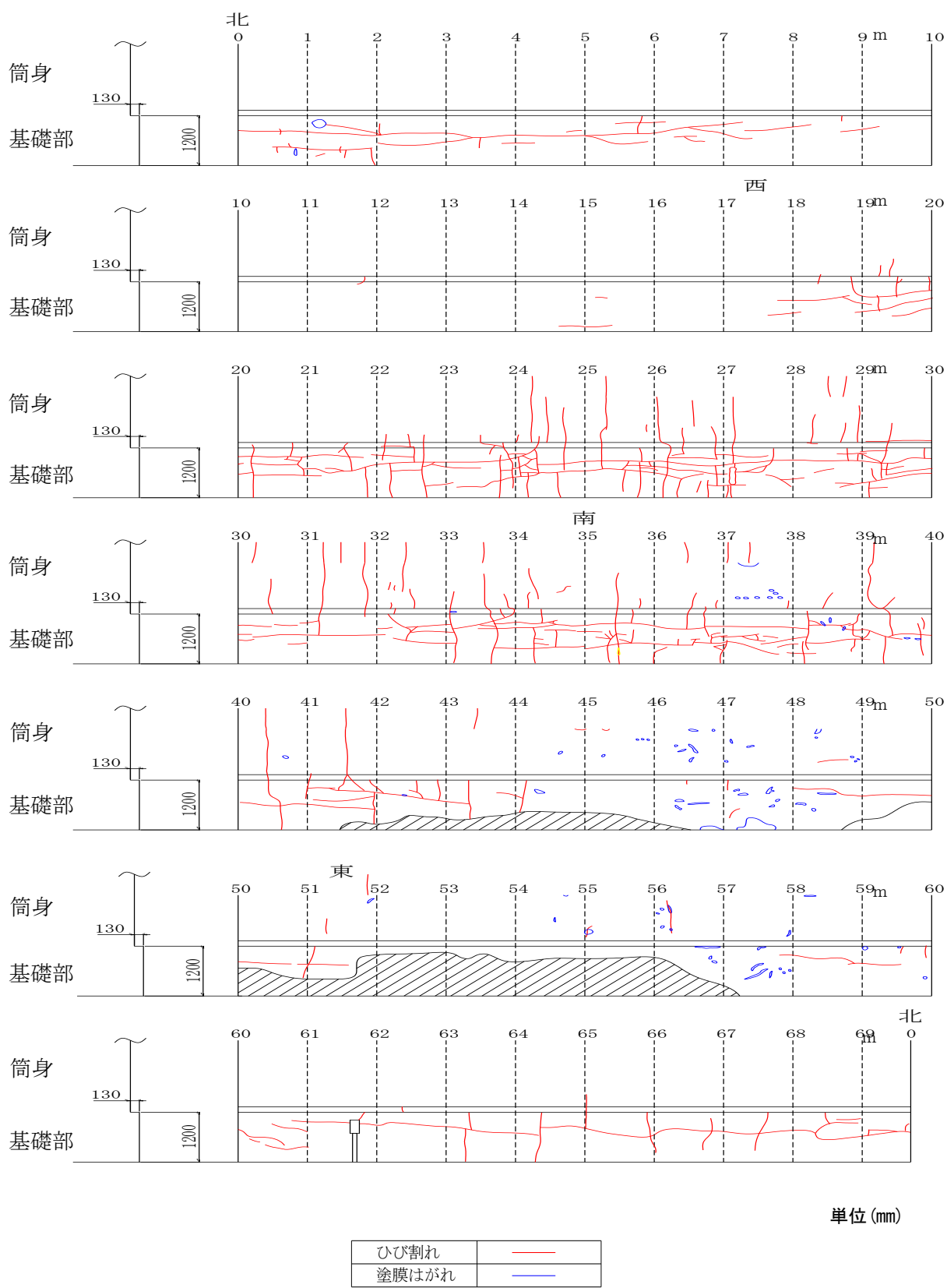


図 7.3.4 コンクリートサイロの外観変状の調査結果

のと推測される 4). 柔軟形 PCM の動的ひび割れ追従性は、樹脂系材料に比べて低く、比較的少ない繰り返し数でひび割れ発生することが報告されており 6), 同様な状況が発生したものと考えられる. エポキシ樹脂注入と本工法の併用工法による補修部 (南面) の外観変状は、本工法のみによる補修部 (東面) に比べて、ひび割れが多く発生しているが、前述した日射量の差の影響の方が強く、エポキシ樹脂注入の影響ではないものと考えられる.

2) 補修後 20 年を経過した後の 1 年間の長さ変化測定結果

補修後約 20 年を経過したコンクリートサイロ基礎部について、ホイットモア式ひずみ計およびコンタクト・ストレーンゲージを用いて、水平方向および垂直方向の長さ変化を 1 年間測定した結果を図 7.3.5 に示す. 補修直後に行われた同構造物の材令 42 ヶ月 (3.5 年間) までの長さ変化率測定結果では、図 7.3.6 に示すように、無補修部と補修部で明確な差が認められた 14)15).

その後、北面および西面も本工法により補修を施したため、今回の補修後約 20 年を経過

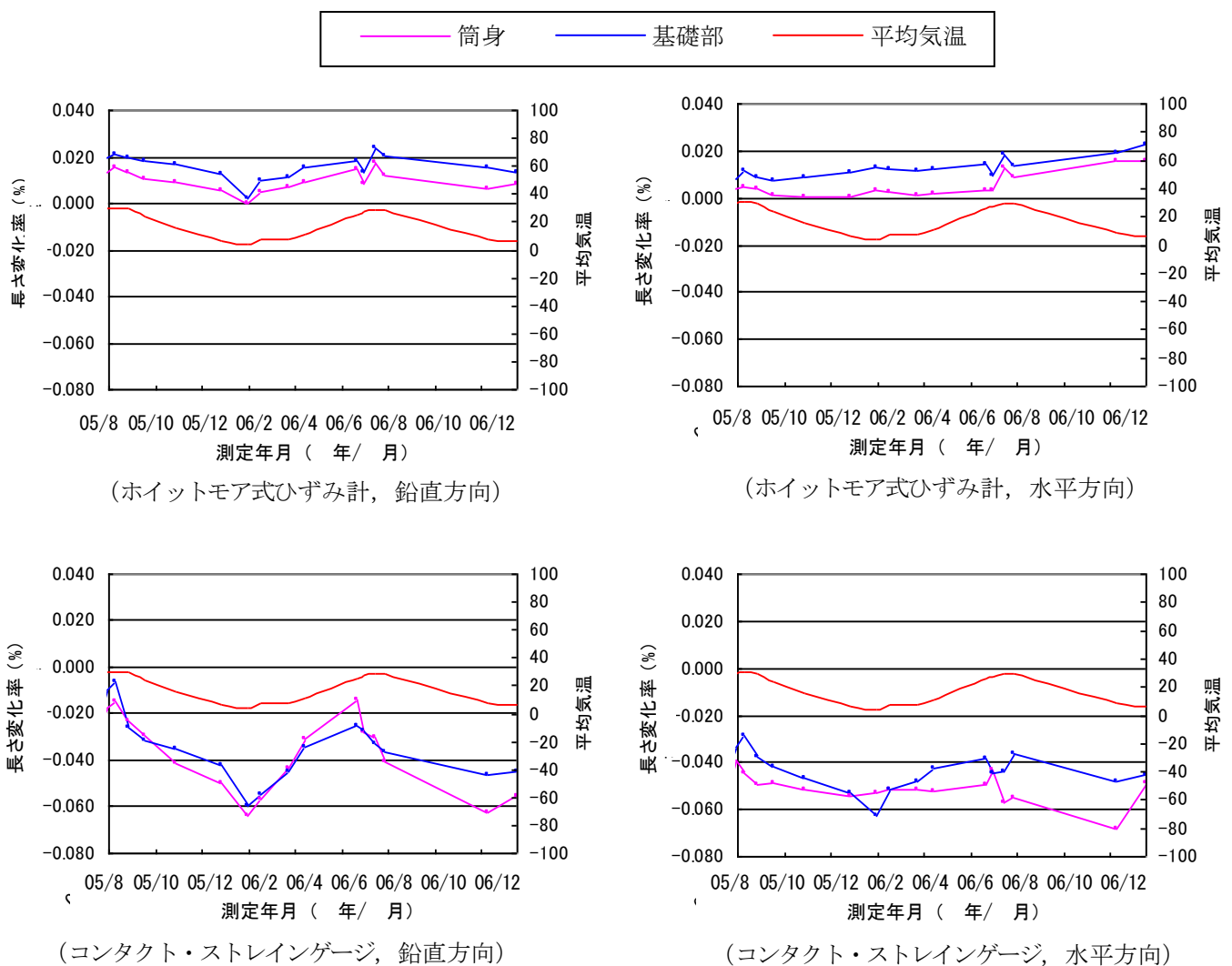


図 7.3.5 コンクリートサイロの長さ変化率測定結果 (補修後 20 年経過後の 1 年間)

した後の調査では無補修部がなく、補修の有無の影響を評価することはできなかった。いずれの施工面の長さ変化率測定結果も気温との相関で膨張・収縮挙動を示したが、明確な ASR 膨張挙動は認められなかった。

後述するように、これらの施工面から採取したコアに十分な ASR 残存膨張がみられることから、いずれの施工面においても ASR 膨張抑制効果を発揮しているものと推測される。ただし、前述したように無補修の箇所がないことから無補修の ASR 膨張が、どの程度であったかが不明なため、正確な補修効果を判断することはできなかった。

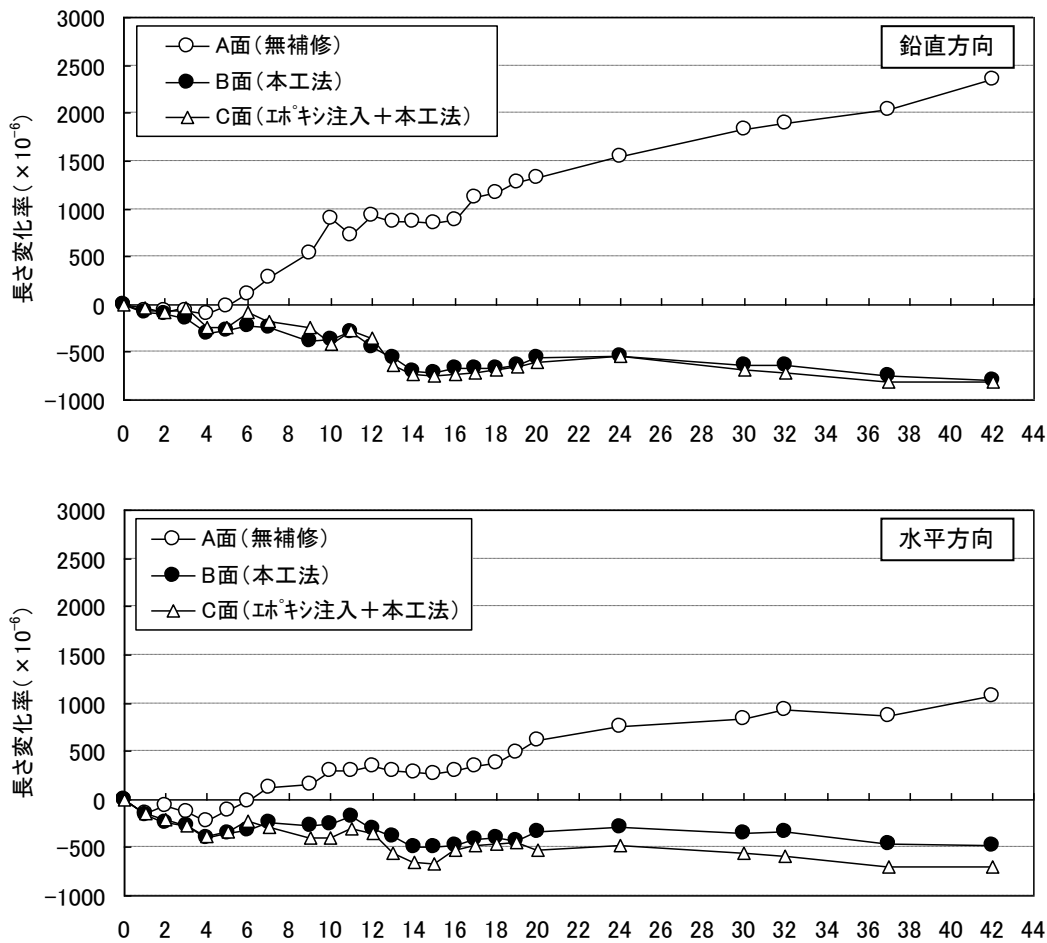


図 7.3.6 補修直後から材齢 42 ヶ月（3.5 年間）までの長さ変化率測定結果 ¹⁵⁾

3) コアの残存膨張率の測定結果

コアの残存膨張率の測定結果を図 7.3.7 に、ASR 残存膨張率試験後のコアの外観を写真 7.3.4 に示す。コアの残存膨張率は南面が最も大きく、西面および北面が少なく、東面はそれらの中間くらいであった。南面と西面あるいは北面との差は約 500μ であった。西面および北面は未補修のまま 3 年間半放置され、この間に ASR 膨張が東面および南面に比べて進行した可能性が考えられる。

南面 > 東面 > 西面 \approx 北面
 $(1680 \mu) (1410 \mu) (1260 \mu) (1190 \mu)$

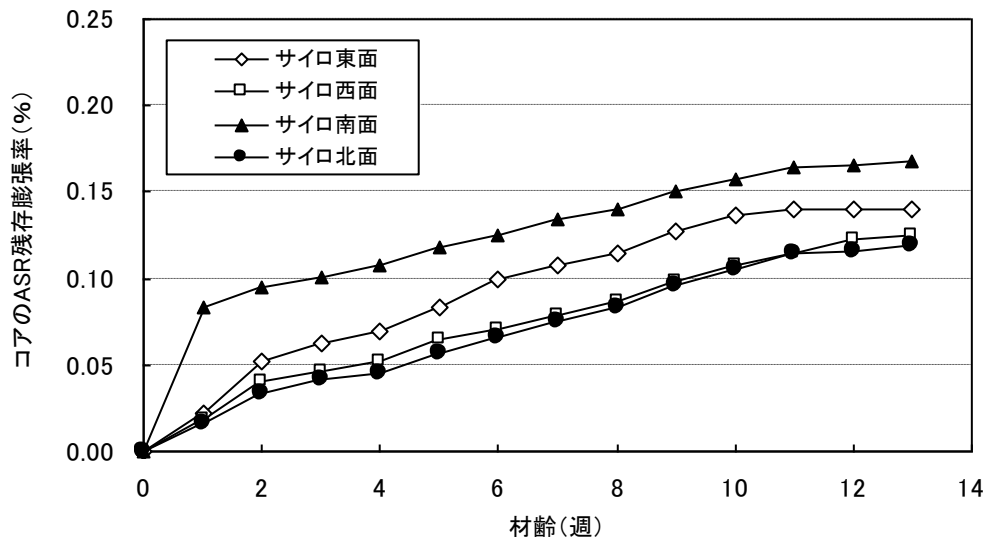


図 7.3.7 コンクリートサイロから採取したコアの ASR 残存膨張試験結果



写真 7.3.4 ASR 残存膨張率試験後のコアの外観

4) コアの圧縮強度と静弾性係数試験結果

コアの圧縮強度と静弾性係数の測定結果を表 7.3.3 および図 7.3.8 に示す。ASR により劣化したコア特有の、圧縮強度に比較して静弾性係数が低いことが確認された¹²⁾¹³⁾。コアの静弾性係数は、圧縮強度から推定される値に対して、南面のコアで約 1/2，西面のコアで約 1/3，東面のコアでは約 1/7 と極めて小さな値であった。

表 7.3.3 コアの圧縮強度と静弾性係数の測定結果

部位	密度 (g/cm ³)	圧縮強度 (N/mm ²)	静弾性係数 (kN/mm ²)
東面	2.15	16.5	2.6
西面	2.22	29.5	7.2
南面	2.19	25.4	10.2

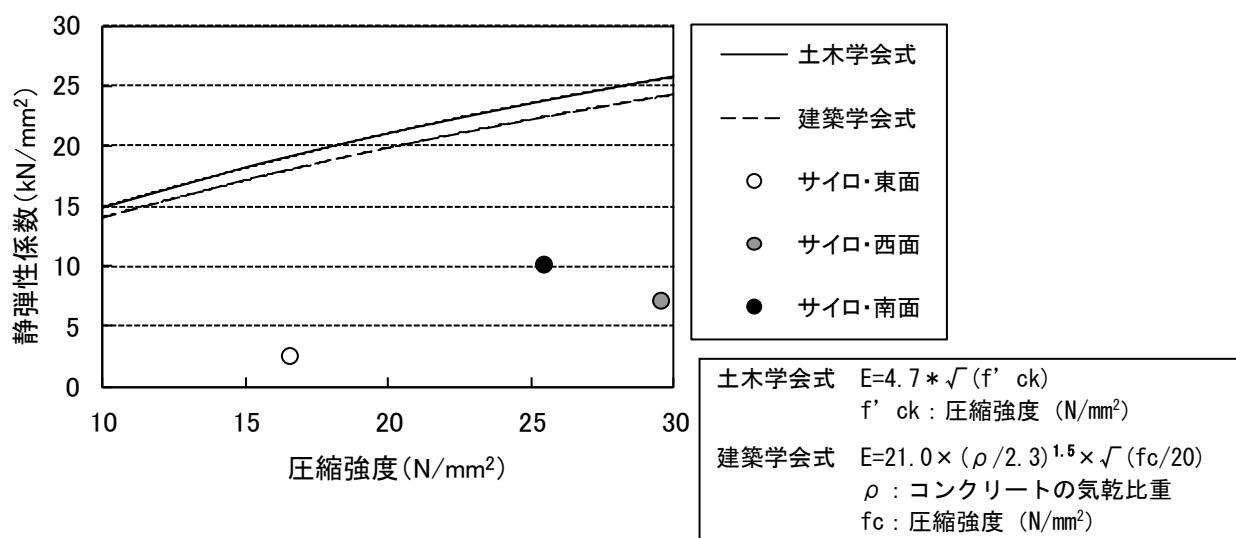


図 7.2.8 コアの圧縮強度と静弾性係数の関係

7.3.4 まとめ

大阪府下にある生コン工場のコンクリートサイロ基礎部は、ASR による劣化のおそれがあり、約 20 年前に東面および南面を本工法で補修し、3 年半の追跡調査を行った後、未補修部の西面および北面も本工法で補修した。これらの補修面について、最初の補修から約 20 年経過後、再度、外観変状の目視観察、1 年間の構造物表面長さ変化率の測定、採取コア供試体による ASR 残存膨張の測定、圧縮強度および静弾性係数の測定を行い、本工法の長期的な性能を調べた結果を以下にまとめる。

- 1) 補修後 20 年または 16.5 年（3.5 年間の追跡調査後、補修した西面および北面）を経過すると、3.5 年経過時の東面および南面には見られなかった表面被覆材上のひび割れが観察された。このひび割れは、日射量の多い南面および南よりの西面に多く観察され、限界を越えたひび割れ幅の繰り返し変動をうける場合には、柔軟形 PCM は追従出来なくなることが確認された。
- 2) 補修後 20 年または 16.5 年を経過して、構造物表面の長さ変化を 1 年間測定した結果、鉛直方向および水平方向のいずれも、ほとんど ASR 膨張を示さなかった。
- 3) 採取コアの残存膨張量は、3.5 年間未補修で放置した西面および北面が約 1200 μ とやや少なく、最初から補修した南面は約 1700 μ 、東面は 1400 μ と、200～500 μ 大きい残存膨張を示した。
- 4) 構造物から採取したコアの静弾性係数は、圧縮強度から推定される値に対して、1/2 以下にまで低下しており、とくに東面から採取したコアのそれは約 1/7 であった。

7.4 無機系複合表面処理工法の長年月経過後の性能

7.4.1 試験目的

写真 7.1.1 に示す 3 種類の実構造物のうち、コンクリートサイロからコンクリートコアを採取し、まずシラン系表面含浸材の残存深さを示差熱分析で調べ、それぞれの深さでの防水性および透湿性を調べた。つぎにコンクリート塀、コンクリートサイロ、建築物の柱のすべての構造物で、柔軟形 PCM 系表面被覆材の付着強さを測定した。コンクリート塀およびコンクリートサイロから採取した柔軟形 PCM 系表面被覆材のフリーフィルムについて防水性、透湿性およびひび割れ追従性を測定し、さらにセメント粒子の水和およびポリマーフィルム相の状態を把握するために、電子顕微鏡観察、示差熱分析およびエネルギー分散型 X 線分光による元素分析を行った。

7.4.2 試験方法

1) 調査対象構造物と使用材料

今回調査を行った補修後 20 年前後の対象構造物は表 7.1.1 に示した通りで、補修後約 5 年までの短年月経過時の付着強さを測定した対象構造物の概要、施工年月、測定年月および経過年数を表 7.4.1 に示す。無機系複合表面処理工法を構成するシラン系表面含浸材、柔軟形 PCM 系表面被覆材およびトップコート材の概要は表 7.1.2 に示した通りである。

表 7.4.1 補修後約 5 年までの付着強さの測定対象

測定対象構造物	施工年月	測定年月	経過年数
供試体	1987 年 06 月	1987 年 06 月	0.02
建築物の外壁（大阪）	1987 年 06 月	1987 年 08 月	0.2
		1988 年 12 月	1.5
		1989 年 06 月	2.0
		1990 年 06 月	3.0
		1991 年 05 月	3.9
建築物の柱（西宮）	1989 年 03 月	1990 年 12 月	1.8
建築物の外壁（大阪）	1987 年 06 月	1991 年 02 月	3.7
栈橋の梁（神戸）	1985 年 06 月	1990 年 09 月	5.3

2) シラン系含浸剤の含浸深さの測定

シラン系含浸剤の主成分であるアルキルアルコキシシランは所定の温度で燃焼し、燃焼による発熱ピーク面積を示差熱分析により測定することによって、その定量分析が可能なが報告されている¹⁶⁾¹⁷⁾。そこで実構造物から採取したコンクリートコアを用いて、シラン系含浸剤の塗布面から mm 単位で正確に研磨し、所定の深さで分析用試料をかき取り、示差熱分析を行った。測定した深さは、0, 1, 2, 5, 7, 10 および 20mm の 7 水準とした。

3) 透水性試験

シラン系含浸剤の含浸層と柔軟形 PCM 系表面被覆材の防水性を評価するために、実構造物から採取した直径約 70mm のコアを用いて、図 7.4.1 に示すように、①塗膜の付いた状態、②塗膜を剥した状態、③塗膜を剥した後、コンクリート表面を 1mm 削った状態、④塗膜を剥した後、コンクリー

ト表面を 2mm 削った状態，⑤塗膜を剥した後，深さ約 50mm で切断した状態の 5 通りの状態で，写真 7. 4. 1 および図 7. 4. 2 に示すように JIS A 6909 のロート法に従って透水性を測定した．塗膜がない状態での測定が含まれるので，塗膜のある状態での測定結果は膜厚換算を行わず，7 日後の減水量から単位面積および単位時間当りの透水量を算出して比較検討した．

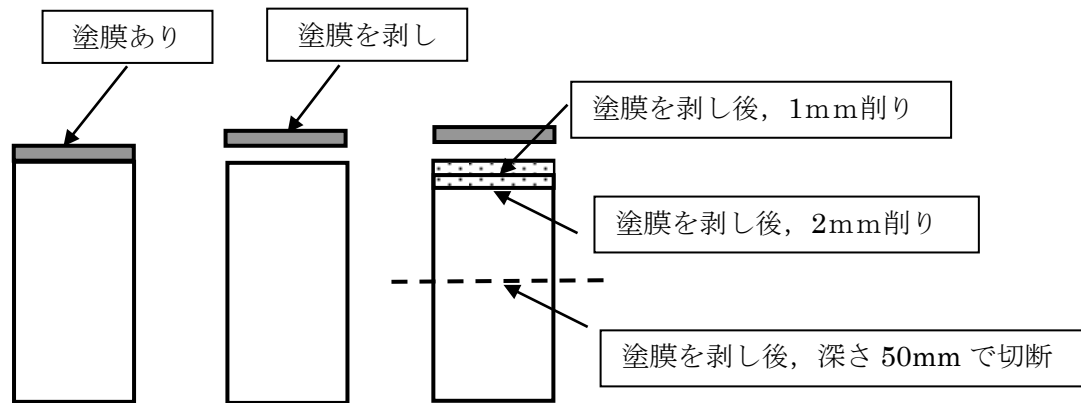


図 7. 4. 1 透水性試験に用いたコンクリートコア試験体の概要

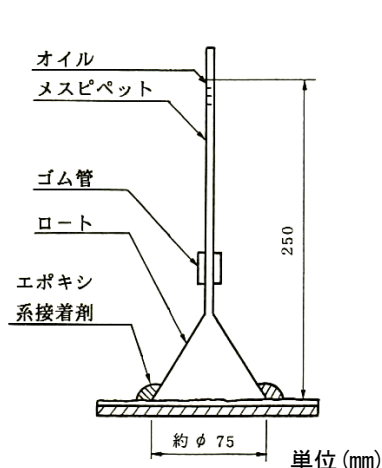


図 7. 4. 2 透水性試験装置

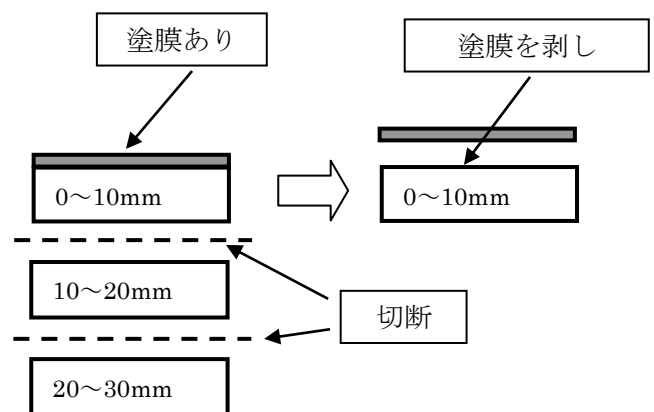


図 7. 4. 3 透湿性試験に用いた試験体の概要

4) 透湿性試験

シラン系表面含浸材の含浸層と柔軟形 PCM の水蒸気透過性を評価するために，実構造物から採取した直径約 70mm のコアを用いて，図 7. 4. 3 に示すように，①0～10mm（塗膜の着いた状態），②0～10mm（塗膜を剥した状態），③10～20mm，④20～30mm の 4 通りの状態で，JSCE-K 522 のアルミカップ法に従って，吸湿剤を封入して外部からアルミカップ内に入る透湿度を測定した．3～10 日の間の重量変化から単位面積・時間当りの透湿量を算出して，比較検討した．



写真 7. 4. 1 透水性試験の状況

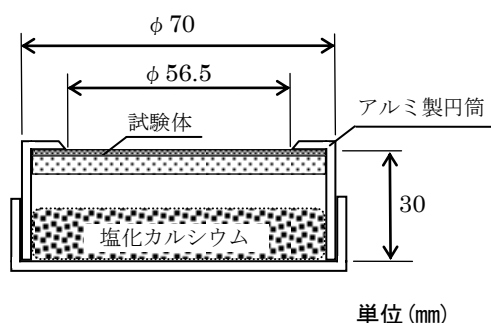


図 7.4.4 透湿性試験装置



写真 7.4.2 透湿性試験の状況

5) 柔軟形 PCM 系被覆材の付着強度試験

柔軟形 PCM 系表面被覆材の付着強度は土木学会規準 JSCE-K531-19「表面被覆材の付着強さ試験方法」に準じて図 7.4.5 に示す要領で測定した。柔軟形 PCM 系表面被覆材の塗布面を清掃後、40×40mm のアタッチメントをエポキシ樹脂系接着剤で貼り付け、接着剤が十分に硬化した後に、コンクリートカッターを用いてアタッチメントの周囲に沿って下地コンクリートに達する切り込みを入れ、建研式簡易引張り試験装置を用いて測定し、付着強度は引張荷重 (N) を付着面積 (mm²) で割って算出した。

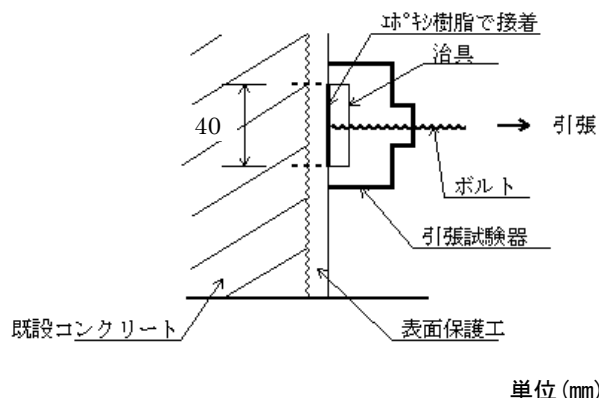


図 7.4.5 付着強さ試験の概要

6) 柔軟形 PCM 系表面被覆材のひび割れ追従性試験

実構造物から直径約 70mm のコンクリートコアを採取し、この採取コアを用いて塗膜のひびわれ追従性試験を行った。図 7.4.6 に示すように採取したコアの表面から厚さ 20mm となるようにダイヤモンドカッターによりカットし、塗膜面と逆のコンクリート側の中央に切り込みを入れ、上下に L 型の鋼板 2 枚を接着させ、2t 万能試験機を用いて、引張速度 0.1mm/s で鋼板を引張り、零スパン伸びを測定した。

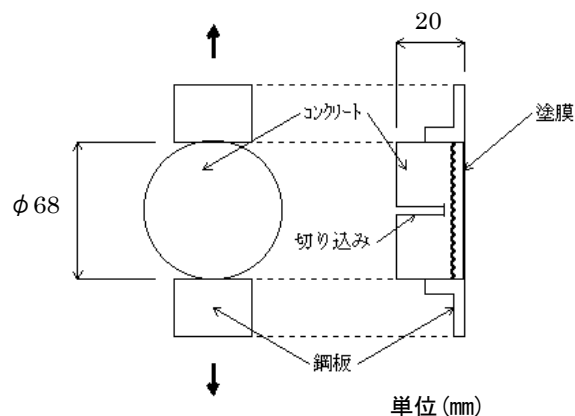


図 7.4.6 ひび割れ追従性試験の概要

7) 柔軟形 PCM 系被覆材の機器分析

20年以上を経過した柔軟形PCM系表面被覆材のセメント粒子の水和状態やポリマーフィルム相の状態を把握するために、走査型電子顕微鏡観察（SEM：日立ハイテクノロジーズ製 S-3400N）を行い、示差熱分析（TG/DTA：セイコーインスツル製 EXSTAR6000）およびエネルギー分散型X線分光法（EDS：英国オックスフォード・インスツルメンツ製 INCA ENERGY）による元素分析を行った。

7.4.3 試験結果および考察

1) シラン系表面含浸材の含浸深さ

0, 1, 2, 5, 7, 10 および 20mm の各深さにおける示差熱分析結果を図 7.4.7～7.4.12 に示す。約 340℃にシランの燃焼による発熱ピークが生じることが報告されており¹⁷⁾、この発熱ピークの面積と深さの関係を図 7.4.13 に示す。しかしながら後述するように、柔軟形 PCM 系被覆材のポリマー成分の発熱ピークも約 390℃の位置にメインピークが、240℃の位置にサブピークを発現することが確認されており、表面および深さ 1mm では、このポリマー成分の発熱ピークを含んでいる可能性が高く、表面（図 7.4.7）では 240℃の発熱ピークも検出されているので、この示差熱分析結果はポリマー成分の発熱ピークが重なっている可能性が高いものと思われる。また深さ 1mm での測定結果

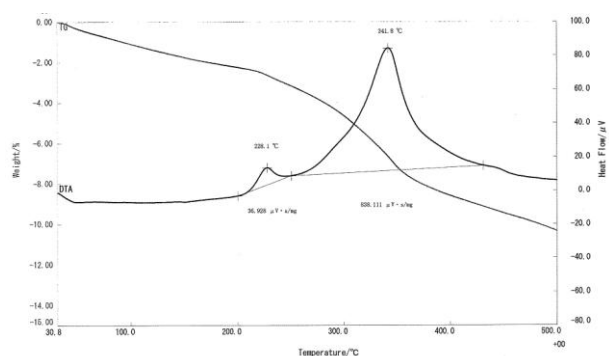


図 7.4.7 深さ 0mm での示差熱分析結果

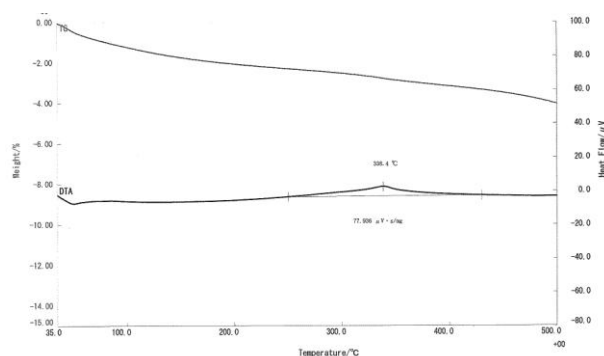


図 7.4.8 深さ 1mm での示差熱分析結果

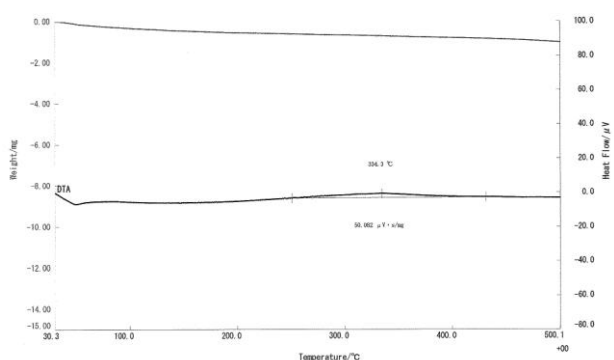


図 7.4.9 深さ 2mm での示差熱分析結果

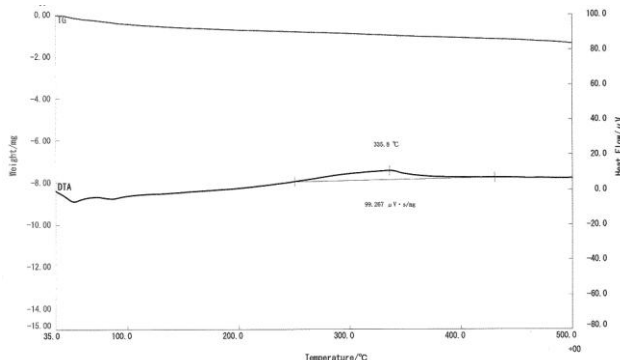


図 7.4.10 深さ 5mm での示差熱分析結果

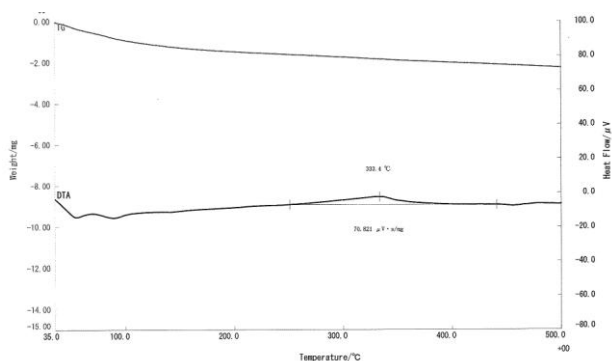


図 7.4.11 深さ 10mm での示差熱分析結果

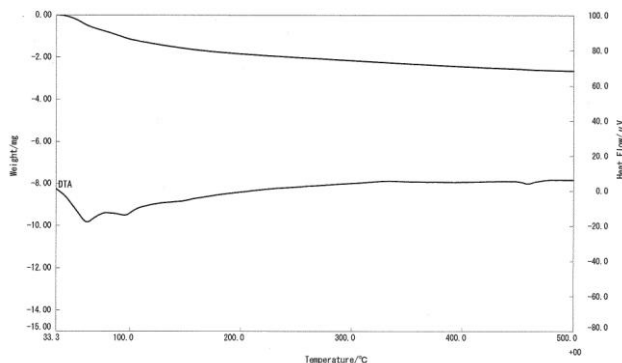


図 7.4.12 深さ 20mm での示差熱分析結果

を入れた図 (図 7.4.14) もその形状から、ポリマー成分の発熱ピークが含まれている可能性が高いものと推測された。そこで、表面と深さ 1mm のデータをキャンセルして、シラン単味によると考えられる発熱ピーク面積と深さの関係を図 7.4.15 に示す。深さ 5mm 前後で最大となり、深さが 10mm までの範囲で発熱ピークが検出され、深さ 20mm では発熱ピークが検出されなかった。シランは初期に 2~3mm 程度浸透することが分かっており、20 年前後の長年月を経ると、5~10mm 深さまで浸透した可能性があるものと推測される

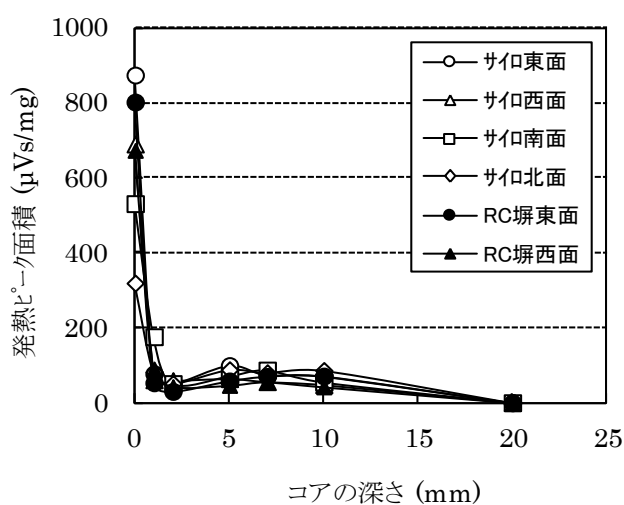


図 7.4.13 コアの深さごとの発熱ピーク面積 (全データをプロット)

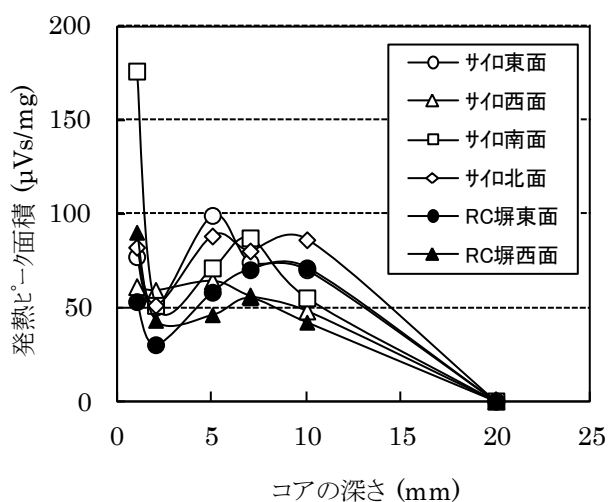


図 7.4.14 コアの深さごとの発熱ピーク面積 (0mm のデータを除く)

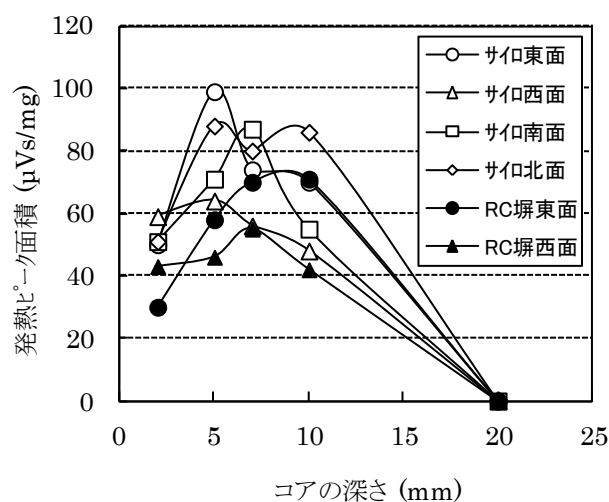


図 7.4.15 コアの深さごとの発熱ピーク面積 (0, 1mm のデータを除く)

2) 透水性

無機系複合表面処理工法で補修された実構造物から採取したコンクリートコアの透水性試験結果を表 7.4.2 および図 7.4.16 に示す。その初期性能が 147 ml/m²/day で、その試験に用いたモルタル基板の透水性が約 1200 ml/m²/day であった点¹から、20 年前後の長年月を経た透水性は約 1/2 になっており、柔軟形 PCM 系被覆材の防水性が向上していることが確認された。これは長年月の間で PCM 自体がセメントの水和反応に伴ってより緻密になっていったためと推定される。また 5mm 前後の深さで最も良好な防水性を示していることから、表層部での効果は消失しているが、5mm 前後の深さではシラン系表面含浸材の効果が残存しているものと考えられる。シラン系表面含浸材の塗布

表 7.4.2 採取したコンクリートコアの透水性試験結果

試験面		透水性 (ml/m ² /day)						
		塗膜あり	塗膜剥し	1mm削り	2mm削り	5mm削り	10mm削り	50mm削り
セメントサイロ基礎部	東面	13	290	361	247	278	565	890
	西面	44	1140	741	589	407	245	1240
	南面	35	1197	602	831	360	408	787
	北面1	202	752	370	269	235	242	802
	北面2	84	783	256	356	256	313	646
下水処理場柱部	H1 年	23	1284	324	235	224	378	845
	H3 年	27	1928	1210	975	667	810	1647
	H4 年	149	874	330	243	308	450	874
	H5 年	20	1074	569	524	350	524	924
コンクリートサイロ基礎部平均		76	832	466	458	307	355	873
下水処理場柱部平均		55	1290	608	494	387	541	1073
全平均		66	1036	529	474	343	437	962

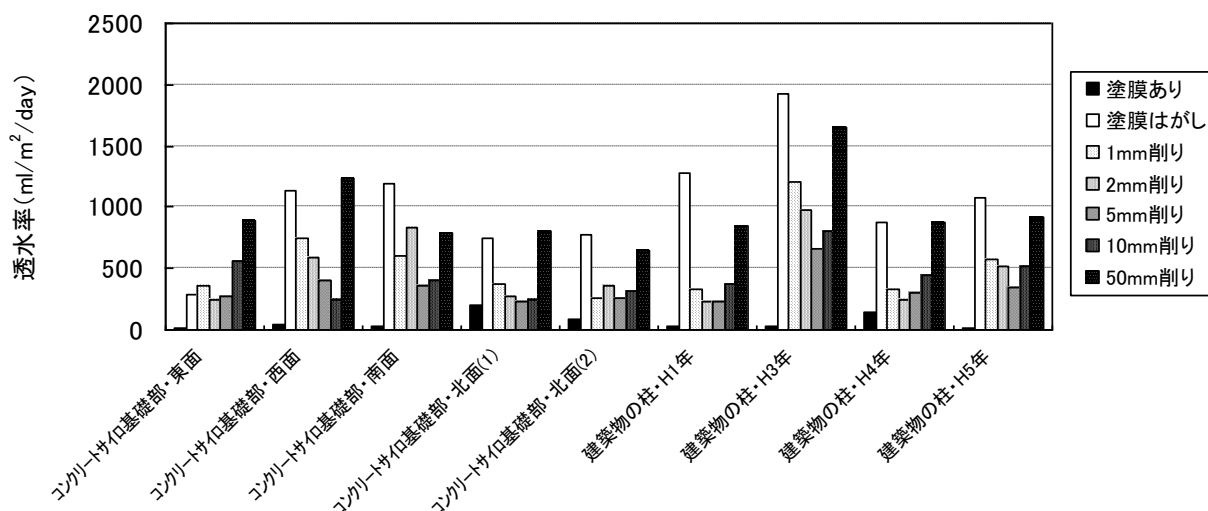


図 7.4.16 採取したコンクリートコアの透水性試験結果

表面の撥水性は数ヶ月～1, 2 年で消失するが, 4～5 年を経過した土木の実構造物¹⁸⁾や約 20 年を経過した建築物¹⁹⁾で, コンクリートの内部でシランの保持層の作用と思われる吸水防止層が存在することが報告されており, 同様な結果が確認された。

3) 透湿性

無機系複合表面処理工法で補修された実構造物から採取したコンクリートコアの透湿度試験結果を表 7.4.3 および図 7.4.17 に示す。その初期性能が 72 g/m²/day であった点¹⁾から, 20 年前後の長年月を経てもほぼ同等の性能を保持していることが確認された。透水性が約 1/2 になったのに対して, 透湿性はあまり変わらないという結果であった。また 0～10mm のシラン系表面含浸材が存在する深さでも, その他の深さと同等の透湿性を示していた。

表 7.4.3 採取したコンクリートコアの透湿性試験結果

試験面		透湿度 (g/m ² /day)			
		塗膜あり	0～10mm	10～20mm	20～30mm
コンクリートサイロ基礎部	東面	136	203	112	91
	西面	68	101	59	79
	南面	209	299	119	101
	北面(1)	129	100	48	68
	北面(2)	104	160	108	154
下水処理場柱部	H1 年	99	165	150	131
	H3 年	102	217	109	105
	H4 年	72	79	101	113
	H5 年	136	176	85	85
コンクリートサイロ基礎部平均		76	94	155	117
下水処理場柱部平均		55	115	166	101
全平均		66	136	203	112

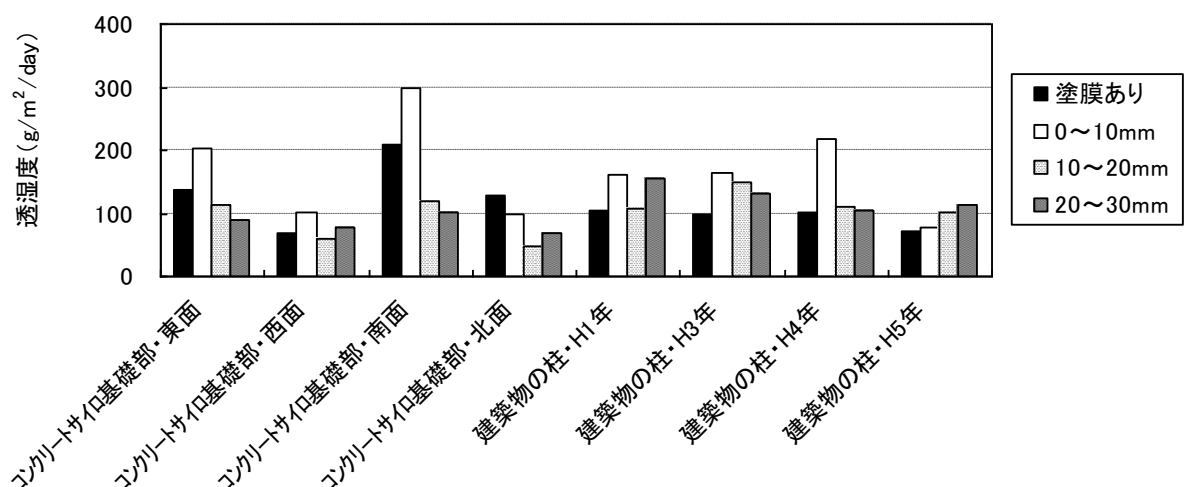


図 7.4.17 採取したコンクリートコアの透湿性試験結果

4) 柔軟形 PCM の付着強さ

施工後約5年までの短年月での付着強さ試験結果を表 7.4.4 に、施工後約20年までの長年月での付着強さ試験結果を表 7.4.5 に示す。これらの試験結果をまとめて図 7.4.18 に示す。

柔軟形 PCM 系被覆材の付着強さは、ほとんどの場合が被覆材で破断するので PCM 自体の引張り強度に依存している。施工後5年くらいまでは、経年

的に増加しており、初期の約 0.5N/mm^2 から 1N/mm^2 まで増加し、ほぼ倍の値を示している。これはセメント粒子の水和反応に伴って PCM 自体の引張り強度が増加しているためと考えられる。しかし、栈橋等の海水暴露環境下で養生される場合にはポリマーフィルム自体の強度が伸びにくく、わずかな増加しか示さなかった。施工後20年前後を経ても、同レベルの付着強さを保持しており、室内環境下で養生される方が、屋外暴露環境下で養生されるものよりやや高い付着強さを示した。

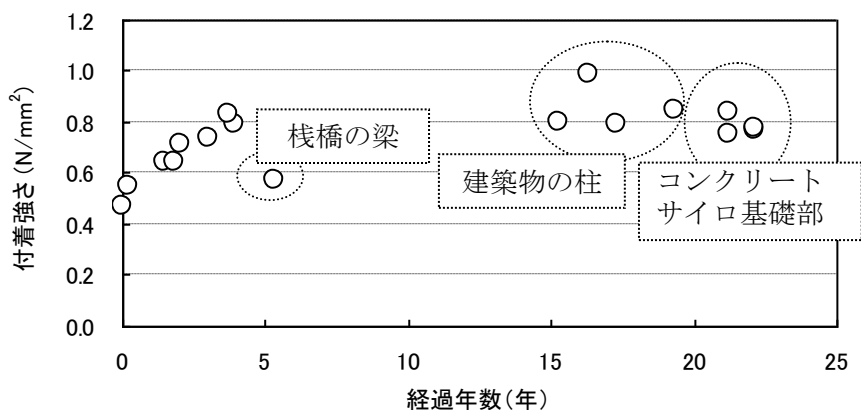


図 7.4.18 付着強さの経年変化

5) 柔軟形 PCM のひび割れ

追従性

柔軟形 PCM 系被覆材のひび割れ追従性は、図 7.4.19 に示すように施工後2年までは低下する傾向を示した。これはセメント粒子の水和反応に伴って、PCM 自体が硬くなっていったことに起因すると考えられる。しかし、20 年前後の長年月を経ると増加する傾向を示し、セメントの水和反応からは説明しきれない状況が生じた。この理由については柔軟形 PCM の示差熱分析結果のところで述べる。このような長年月を経た柔軟形 PCM 系被覆材のひび割れ追従性は、図 7.4.20 に示

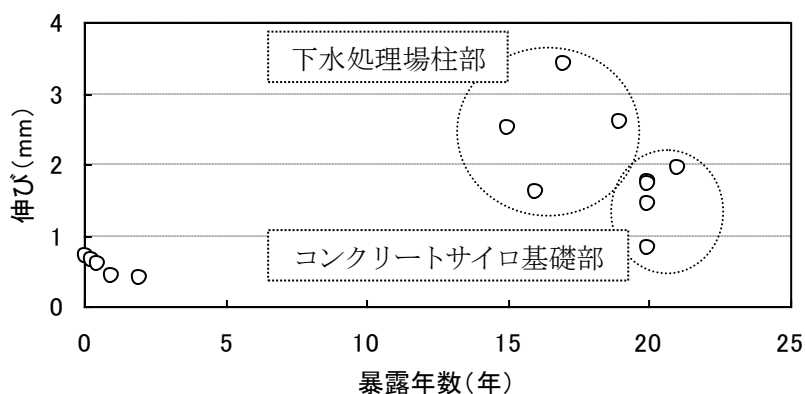


図 7.4.19 ひび割れ追従性の経年変化

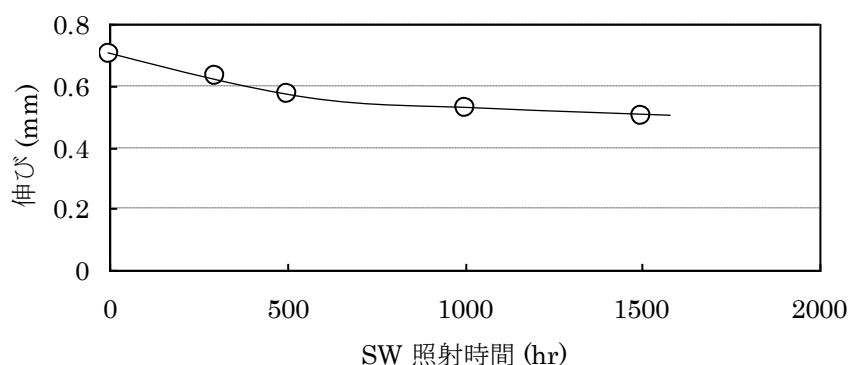


図 7.4.20 ひび割れ追従性の促進耐候性試験結果¹³⁾

表 7.4.4 短年月での付着強さ試験結果 (0.02~5.3 年)

測定対象構造物		施工年月	測定年月	経過 年数 (年)	付着強さ試験結果 (N/mm ²)			
					①	②	③	平均
供試体		1987 年 6 月	1987 年 06 月	0.02	0.51	0.45	0.45	0.47
建築物の外壁 (大阪)	2F 西面	1987 年 6 月	1987 年 08 月	0.2	0.51	0.51	0.57	0.53
	屋上面				0.64	0.57	0.51	0.57
	2F 西面		1988 年 12 月	1.5	0.57	0.61	0.57	0.59
	屋上面				0.64	0.70	0.70	0.68
	1F 東面		1989 年 06 月	2.0	0.90	0.96	1.02	0.96
	2F 西面				0.70	0.77	0.77	0.74
	屋上面				0.90	0.83	0.90	0.87
	2F 西面		1990 年 06 月	3.0	0.83	0.83	0.90	0.85
	屋上面				0.90	0.96	0.90	0.92
	2F 西面		1991 年 05 月	3.9	1.02	0.96	0.96	0.98
	屋上面				1.02	1.02	0.96	1.00
建築物の柱 (西宮)		1989 年 3 月	1990 年 12 月	1.8	0.57	0.70	0.64	0.64
建築物の外壁 (大阪)		1987 年 6 月	1991 年 02 月	3.7	0.77	0.77	0.96	0.83
栈橋の梁 (神戸)		1985 年 6 月	1990 年 09 月	5.3	0.64	0.57	0.51	0.57

表 7.4.5 長年月での付着強さ試験結果 (15.3~22.1 年)

測定対象構造物		施工年月	測定年月	経過 年数 (年)	付着強さ試験結果 (N/mm ²)			
					①	②	③	平均
コンクリート サイロ 基礎部	北面	1985 年 8 月	2006 年 10 月	21. 2	0. 83	0. 89	0. 91	0. 88
	西面				0. 85	0. 89	0. 78	0. 84
	南面				0. 86	0. 84	0. 86	0. 85
	東面				0. 80	0. 66	0. 89	0. 78
コンクリート サイロ 上部(本体)	北面				0. 66	0. 76	0. 83	0. 75
	西面				0. 68	0. 69	0. 68	0. 69
	南面				0. 67	0. 57	0. 37	0. 54
	東面				0. 62	0. 56	0. 73	0. 64
コンクリート塀 (注入+表面被覆)	西面	1984 年 9 月		22. 1	0. 86	0. 94	0. 97	0. 92
	東面				0. 63	0. 72	0. 59	0. 65
	上面				0. 76	0. 80	0. 69	0. 75
コンクリート塀 (表面被覆のみ)	西面				0. 77	0. 79	0. 78	0. 78
	東面				0. 62	0. 89	0. 57	0. 69
	上面				0. 62	0. 51	0. 73	0. 62
建築物の柱	平成元年		1989 年 3 月		2008 年 6 月	19. 3	0. 83	1. 01
	平成 3 年	1991 年 3 月	17. 3	0. 77		0. 76	0. 84	0. 79
	平成 4 年	1992 年 3 月	16. 3	0. 99		1. 01	0. 97	0. 99
	平成 5 年	1993 年 3 月	15. 3	0. 88		0. 74	0. 79	0. 80

示す 1500 時間までのサンシャインカーボンアークによる促進耐候性試験では得られなかった¹³⁾。また室内環境下で養生される方が、屋外暴露環境下で養生されるものよりやや高いひび割れ追従性を示した。

6) 柔軟形 PCM の電顕観察結果

柔軟形 PCM 系表面被覆材の SEM 観察結果を写真 7.4.3 に示す。約 20 年経過してもポリマーフィルム相にひび割れ、欠け等の変状はなく、良好な耐久性が確認された。

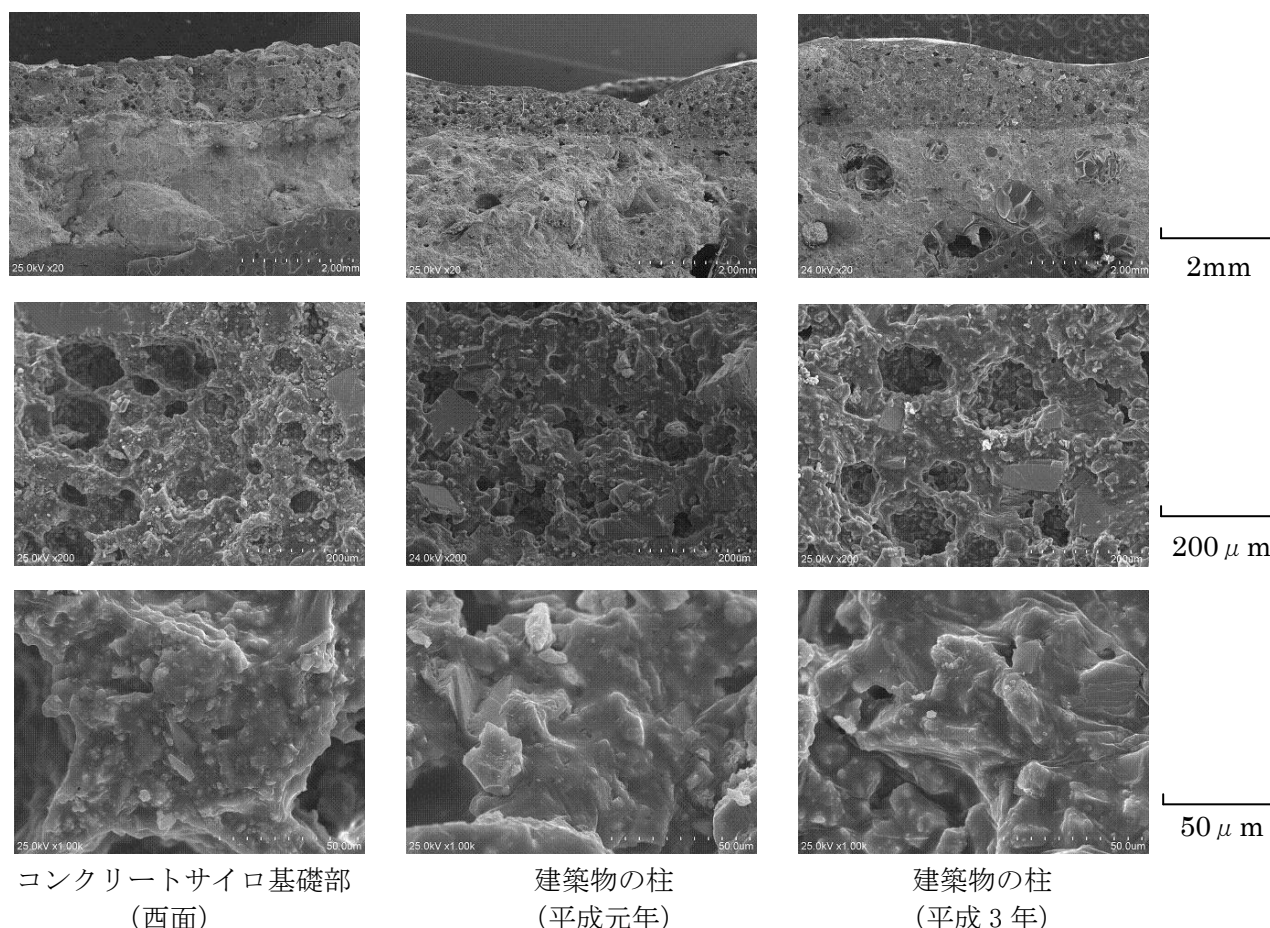
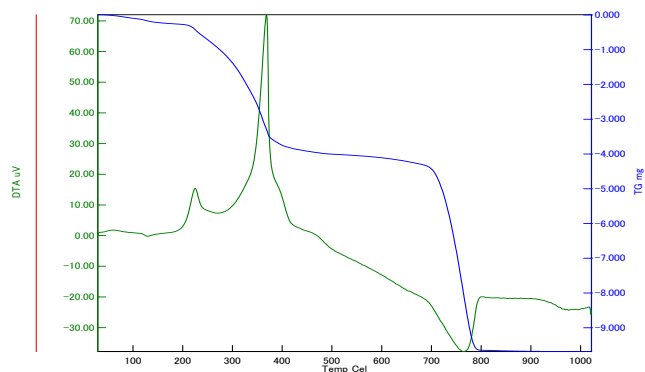


写真 7.4.3 柔軟形 PCM 系被覆材の SEM 観察結果

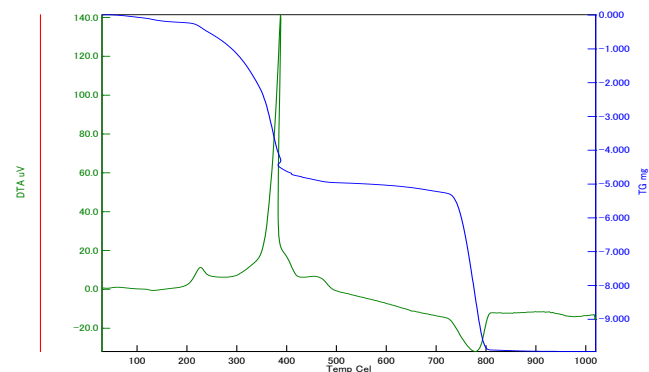
6) 柔軟形 PCM の示差熱分析結果

コンクリートサイロ基礎部の東、西、南および北面、下水処理場柱部の平成3年および5年の施工面から採取した柔軟形PCMと、比較としてセメントとポリマーディスパージョンから成る材齢7日の被膜およびセメントを混和していない同一材齢の被膜の示差熱分析結果を、図7.4.21に示す。

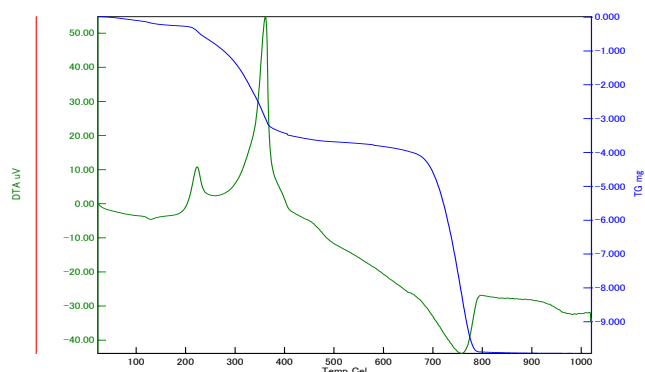
実構造物から採取した柔軟形PCMの示差熱分析結果には、いずれも約390℃のメインピークと約240℃のサブピークが見られる。390℃のメインピークは成膜したポリマーディスパージョンの熱分解によりモノマー単位へ戻る発熱ピークであり、240℃のサブピークは2-エチルヘキシルアルコールの燃焼によるピークと推定される。セメントを含まないポリマーディスパージョンの被膜からは、このサブピークが検出されないことから、ポリマーディスパージョンの軟質成分であるアクリル酸2-エチ



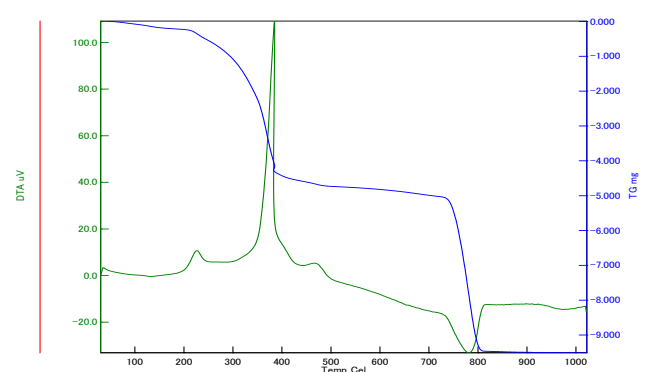
コンクリートサイロ基礎部・東面 (21.2 年)



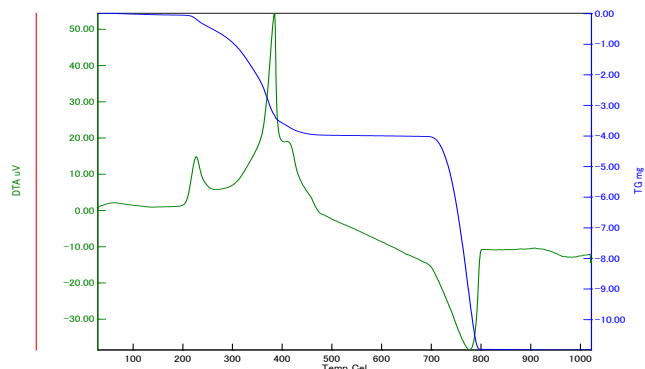
コンクリートサイロ基礎部・西面 (21.2 年)



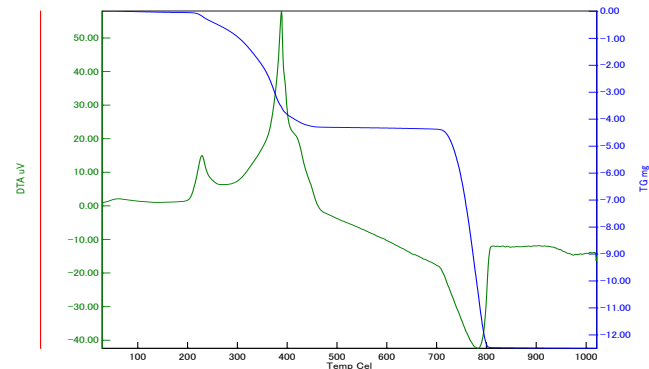
コンクリートサイロ基礎部・南面 (21.2 年)



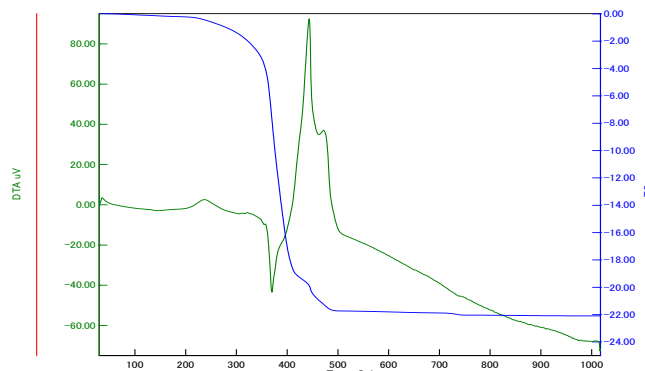
コンクリートサイロ基礎部・北面 (21.2 年)



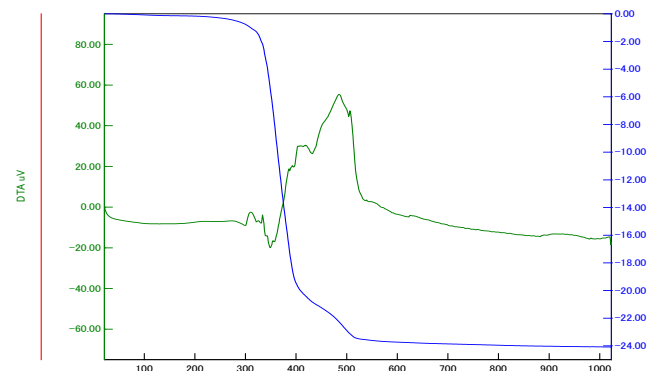
建築物の柱・H 3 年 (17.3 年)



建築物の柱・H 5 年 (15.3 年)



(比較) セメント含有被膜 (材齢 7 日)



(比較) セメント非含有被膜 (材齢 7 日)

図 7. 4. 21 柔軟形 PCM の示差熱分析結果

ルヘキシルの側鎖がセメントの高アルカリ性によって加水分解して、2-エチルヘキシルアルコールが生成したものと推測される。このことから柔軟形PCMのポリマーフィルム相はセメント水和物の共存化で何らかの複合作用が起きているものと推測される。

柔軟形PCMは、施工後2～3年の短年月では塗膜の伸びは減少してゆくが、20年ほど長年月が経つと伸び、強度ともに向上する傾向がみられた。示差熱分析結果でもポリマーディスパージョンだけの被膜と比較して、セメントを混ぜたものは240℃のサブピークが見られ、20年ほど経つと、このピークは増大する傾向が認められた。

塗膜中でセメント粒子はポリマーディスパージョンのフィルムに食い込みながら硬化していくので、施工初期から約2年後では、セメント粒子の水和反応の進行によって塗膜は硬くなっていき、付着強度が増大したものと推定される。その後20年ほど経っても付着強度は高い性能が維持されており、一方、伸びは約2年後までは低下し、その後15～20年後にかけて増大する傾向が確認された。これは前述したセメント粒子の水和物とポリマーディスパージョンのフィルムの間で何らかの複合作用があり、その影響が一つの要因として考えられるが、詳細なメカニズムについては不明である。

7) 柔軟形 PCM の EDS 元素分析結果

コンクリートサイロ基礎部・西面および建築物の柱・平成3年施工面の柔軟形PCM系表面被覆材のEDS元素分析結果を表7.4.6および表7.4.7に、また各元素別のマッピングおよび元素分析結果に基づく同定結果を写真7.4.4および写真7.4.5に示す。約20年以上を経過しているにもかかわらず、セメント粒子中に未水和のビーライト(C₂S)と間隙質(アルミネート相、フェライト相)が水和物に混在していることが確認された。水と混練して半年を経過した普通セメント中のエーライト、ビーライト、アルミネート相およびフェライト相は9割前後の水和率を示す²¹⁾ことを考慮すると、柔軟形PCMでは、セメント粒子がポリマーフィルムにほぼ覆われることによりセメントの水和反応が著しく抑制されているものと推定される。

表 7.4.6 柔軟形 PCM の EDS 元素分析結果（コンクリートサイロ基礎部・西面）

項目		スペクトル 1	スペクトル 2	スペクトル 3
		C2S	間隙質	水和物
元素分析結果 (%)	Na ₂ O	1.02	0.00	1.41
	MgO	0.00	2.22	0.70
	Al ₂ O ₃	1.37	13.16	2.97
	SiO ₂	33.07	4.16	77.31
	K ₂ O	1.03	0.00	2.06
	CaO	61.84	47.38	9.19
	MnO	0.00	1.51	0.00
	Fe ₂ O ₃	1.67	31.56	3.95
CaO/SiO ₂ モル比		1.86	2.00	12.20
CaO/Al ₂ O ₃ モル比		96.21	82.07	6.55
CaO/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)モル比		96.21	46.15	2.59

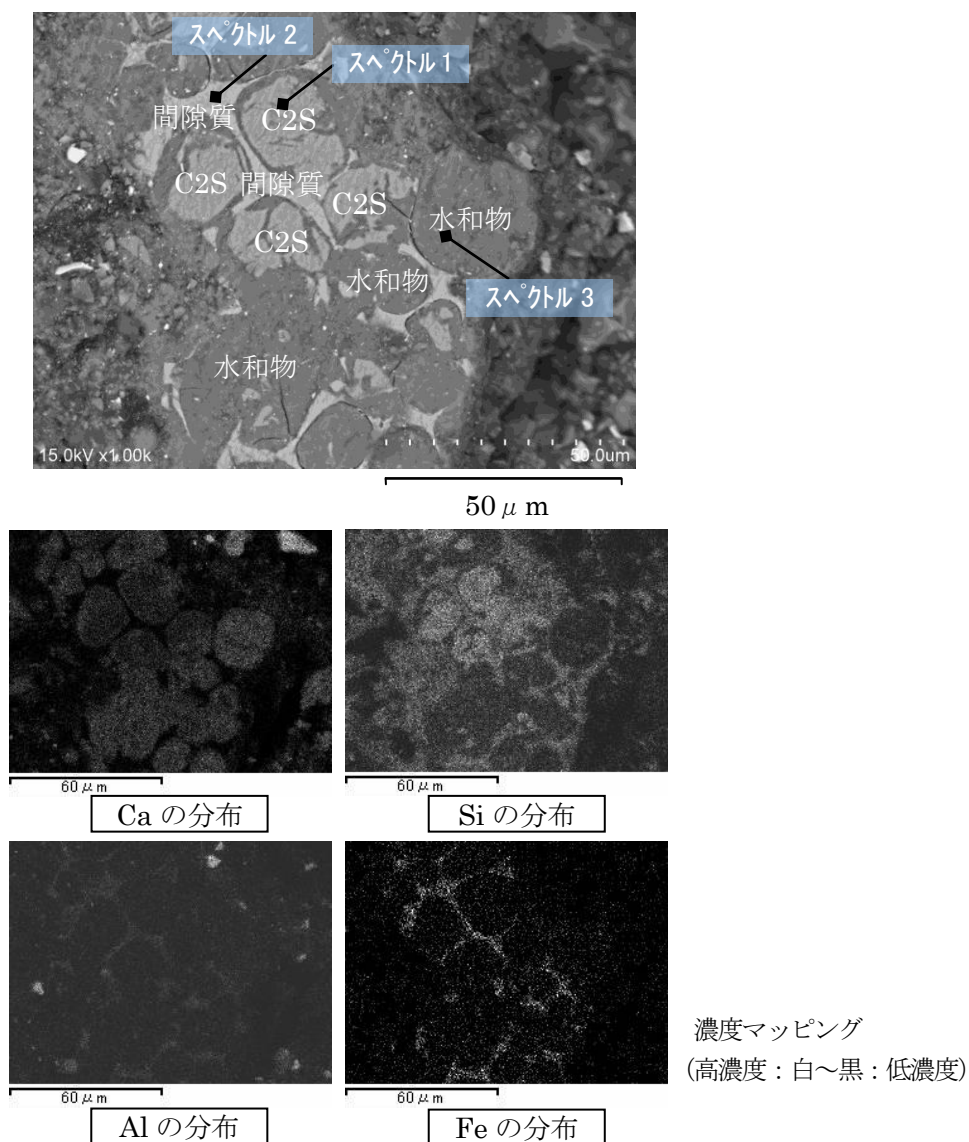
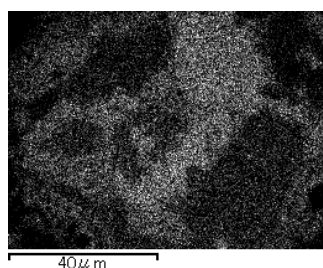
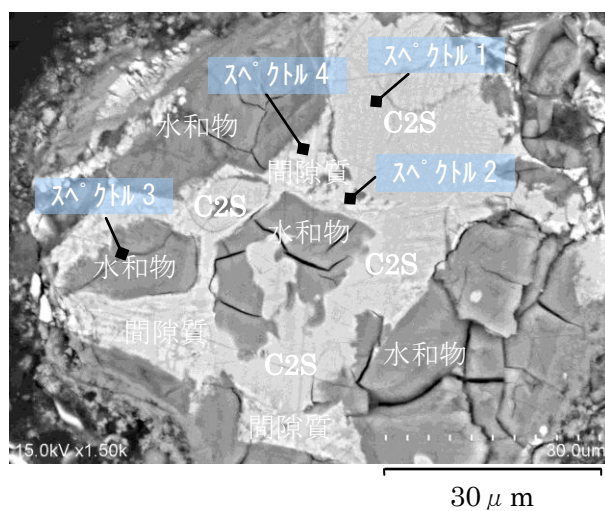


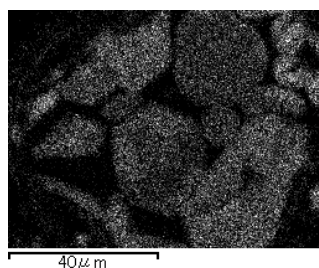
写真 7.4.4 柔軟形 PCM の EDS 元素分析結果（コンクリートサイロ基礎部・西面）

表 7.4.7 柔軟形 PCM の EDS 元素分析結果（建築物の柱・平成元年）

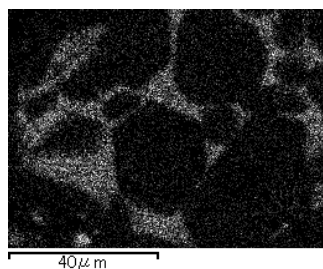
項目		スペクトル 1	スペクトル 2	スペクトル 3	スペクトル 4
		C2S	間隙質	水和物	間隙質
元素分析結果 (%)	Na ₂ O	0.00	1.20	0.00	1.59
	MgO	0.00	3.33	2.50	2.39
	Al ₂ O ₃	1.18	22.73	3.87	21.52
	SiO ₂	35.89	4.93	55.06	9.85
	K ₂ O	0.49	0.00	0.00	0.70
	CaO	62.44	44.87	35.09	49.49
	MnO	0.00	1.61	0.00	0.00
	Fe ₂ O ₃	0.00	21.33	3.48	14.46
CaO/SiO ₂ モル比		1.86	9.75	0.68	5.38
CaO/Al ₂ O ₃ モル比		96.21	3.59	16.49	4.18
CaO/(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)モル比		96.21	2.24	10.47	2.93



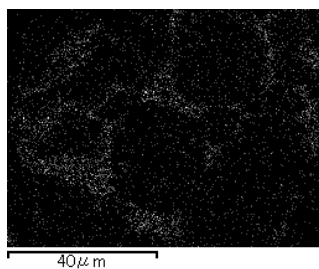
Ca の分布



Si の分布



Al の分布



Fe の分布

濃度マッピング
(高濃度：白～黒：低濃度)

写真 7.4.5 柔軟形 PCM の EDS 元素分析結果（建築物の柱・平成元年）

7.4.4 まとめ

施工後約 20 年を経た無機系複合表面処理工法で補修された実構造物からコンクリートコアを採取し、シラン系表面含浸材の浸透深さを示差熱分析で測定し、所定の深さでの透水性および透湿性の経年変化を調べた。また柔軟形 PCM 系表面被覆材については、付着強さ、ひび割れ追従性、透水性および透湿性を測定し、併せて SEM 観察、示差熱分析および EDS 元素分析を行い、セメント水和物、未水和物およびポリマーフィルムの状態を詳細に調査し、考察をくわえた結果を以下にまとめる。

- 1) シラン系表面含浸材は約 20 年の長年月を経て、初期の含浸深さ 2～3mm からさらに深く含浸し、5～10mm まで含浸しており、20mm 深さではその存在が認められなかった。含浸深さ 5mm の位置における透水性および透湿性は、初期とほぼ同等の性能を維持していた。
- 2) 柔軟形 PCM 系表面被覆材の透水性および透湿性は、約 20 年の長年月を経て、透水性は初期の 1/2 に透湿性は初期とほぼ同じ性能であった。
- 3) 柔軟形 PCM 系表面被覆材の付着強さは約 5 年までの短年月の間に、 0.5N/mm^2 から 1N/mm^2 と約 2 倍の性能になり、その後 20 年前後までその性能を維持していた。一方、ひび割れ追従性は約 2 年では低下するが、約 20 年の長年月を経るとポリマーフィルムとセメントの複合効果により向上していた。
- 4) 柔軟形 PCM 系被覆材の SEM 観察結果より、約 20 年を経過しても、ポリマーフィルム相にひび割れおよび欠け等の変状は見られず、良好な耐久性が確認された。また EDS 元素分析結果より、セメント粒子はポリマーフィルムに覆われることで水和反応が著しく抑制されていることが確認された。

7.5 本章のまとめ

大阪府下の生コン工場のコンクリート塀（全長約 30m、高さ約 1m）およびコンクリートサイロ（高さ 31.5m、直径 22.2m、容量 12000t）には、ASR による劣化が見られたため、約 20 年前に無機系複合表面処理工法により補修した。その後、コンクリート塀は 21 ヶ月間（約 1.8 年間）、コンクリートサイロは 42 ヶ月間（3.5 年間）、補修後初期の追跡調査を行い、外観変化および構造物表面に設置したポイントを用いて ASR 膨張抑制効果の調査を行った。その後、追跡調査はいずれの構造物においても中断していたが、約 20 年を経過して、長年経過後の詳細調査を行った。調査項目として、外観変状の目視観察、1 年間の構造物表面長さ変化率の測定、採取コア供試体による ASR 残存膨張の測定、塩分量および水溶性アルカリ量の測定、圧縮強度および静弾性係数の測定を行った。またシラン系表面含浸材の残存状況を調べ、その吸水防止効果についても調べ、柔軟形 PCM 系被覆材については、付着強さおよびひび割れ追従性について調べた。以上の調査結果から得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 補修後 20 年を経過しても表面被覆材の外観は概ね良好で、一部に軽微なひび割れが観察された。限界を越えたひび割れ幅の繰返し変動に追従できなかったものと推測された。
- 2) 補修後 20 年を経過して、構造物表面の長さ変化を 1 年間測定した結果、いずれの構造物でも、ほとんど ASR 膨張を示さなかった。また採取したコアの残存膨張量は、いずれも 1000～2000 μ の ASR 膨張量が残存していた。また構造物から採取したコアの静弾性係数は、圧縮強度から推定される値に対して、半分以下に低下していた。
- 3) シラン系表面含浸材は約 20 年の長年月を経て、初期の含浸深さ 2～3mm からさらに深く含浸し、5～10mm まで含浸しており、20mm 深さではその存在が認められなかった。含浸深さ 5mm の位置における透水性および透湿性は、初期とほぼ同等の性能を維持していた。
- 4) 柔軟形 PCM 系表面被覆材の透水性および透湿性は、約 20 年の長年月を経て、透水性は初期の 1/2 に透湿性は初期とほぼ同じ性能であった。また付着強さは 5 年までの短年月の間に、0.5N/mm² から 1N/mm² と約 2 倍の性能になり、その後 20 年前後までその性能を維持していた。一方、ひび割れ追従性は 2～3 年の短年月では低下するものの、約 20 年の長年月を経るとポリマーフィルムとセメントの複合効果により向上していた。
- 5) 柔軟形 PCM 系被覆材の拡大したポリマーフィルム相にひび割れ、欠け等の変状は見られず、良好な耐久性が確認された。またセメント粒子はポリマーフィルムに覆われることによりセメントの水和が著しく抑制されていた。

【第 7 章の参考文献】

- 1) 嶋谷宏文，若杉三紀夫，四方田信明，中野錦一：コンクリート用無機質系弾性補修材のアルカリ・シリカ反応抑制効果に関する研究，材料，Vol.36， No.406， pp690～696（1987）
- 2) 松本茂，佐々木一則，閑上直浩，奥野政憲，後藤年芳：シラン系撥水材の含浸深さと ASR 膨張の抑制効果，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 6 巻，pp139～146（2006）

- 3) 若杉三紀夫, 仲根卓也, 山本貴士: ASR 劣化構造物に適用されて 20 年以上経過した無機系複合表面処理材の性能について, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 9 巻, pp.343~348 (2009.10)
- 4) 若杉三紀夫, 山本誠, 榊原弘幸, 宮川豊章: 長年月を経た実構造物におけるシラン系表面含浸材と柔軟形 PCM 系被覆材の性能, 材料, 第 59 巻, 第 9 号, pp.720~725 (2010.9)
- 5) 成瀬雅也, 田中宏昌, 関雅樹, 丹間泰朗: コンクリート表面保護材の長期ひび割れ追従性試験について, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.433~438 (2001)
- 6) 山本高広, 榊原弘幸, 杉浦章雄: ポリマーセメント系表面被覆材の動的ひび割れ追従性に関する基礎的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 10 巻, pp.1~6 (20010.10)
- 7) 阿知波政史, 長谷正昭, 岩井孝次, 谷川伸: 2 成分反応形アクリルゴム系屋根塗膜防水材の耐久性調査結果その 2 防水性 (耐疲労性), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (九州), pp.883~884, (2007)
- 8) 阿知波政史, 岩島夏哉: アクリルゴム系外壁用塗膜防水材の長期耐疲労性能の評価とメンテナンスサイクルの提案, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (中国), pp.39~40, (2008)
- 9) 飯塚康弘, 西村次男, 魚本健人: ひび割れを有するコンクリートに塗布した表面保護材の 100 万回及び 1000 万回疲労実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1 pp.427~432 (2001)
- 10) 国枝稔, 撫養啓祐, 中村光: 表面被覆材のひび割れ追従性評価のための動的ひび割れ幅変動の計測, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1573~1578 (2005)
- 11) 国枝稔, 長蔦宏弥, 上田尚史, 中村光: 表面被覆材のひび割れ追従性疲労試験に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.613~618 (2008)
- 12) 土木学会コンクリート委員会: アルカリシリカ反応対策小委員会報告書一鉄筋破断と新たな対応一, 土木学会, pp.II-81~II-89 (2005)
- 13) 野村倫一, 松田好史, 葛目和宏: ASR の影響を受けた構造物におけるコンクリートの力学的特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1273~1278 (2009)
- 14) 嶋谷宏文, 若杉三紀夫, 四方田信明: コンクリート用無機質弾性補修材の補修効果と施工例, セメント技術年報, 41, pp.158~161 (1987)
- 15) 嶋谷宏文, 若杉三紀夫, 城英明, 四方田信明: 実構造物における通気型補修材のアルカリ・シリカ反応の抑止効果について, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.455~456 (1988)
- 16) 松本茂, 佐々木一則, 閑上直浩, 奥尾政憲, 後藤年芳: シラン系表面含浸材の含浸深さと ASR 膨張抑制効果, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 6 巻, pp.139~146 (2006)
- 17) 松本茂, 久利良夫, 岡本信也, 後藤年芳, 宮川豊章: 示差熱分析を用いたシラン系撥水剤の含浸量および膨張抑制効果に関する基礎的検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 7 巻, pp.153~158 (2007)
- 18) 芹澤良一, 松田芳範, 田口史雄, 遠藤祐丈, 坂田昇: シラン・シロキサン系浸透性吸水防止材の長期耐久性に関する研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 8 巻, pp.131~136 (2008)

- 19) 山崎大輔，奥田俊男，江口和雄，国枝稔，小柳洽：施工後 20 年を経過した反応性シラン系表面含浸材の撥水性効果，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 5 巻，pp.185～188（2005）
- 20) 金亨俊，野口貴文，王徳東，濱崎仁，吉田正志，成瀬友宏：ポリマーセメントモルタルの燃焼特性および熱伝導率に関する研究 その 2 不燃性試験の結果，日本建築学会大会学術講演梗概集（中国） 161～162（2008.9）
- 21) 荒井康夫：セメントの材料化学改訂 2 版，大日本図書，pp154～156（1990）

第 8 章 結果

8.1 はじめに

かつてコンクリート構造物はメンテナンスフリーで半永久的な耐久性を有すと、いわゆる「コンクリート神話」¹⁾ が半ば信じられた時代があった。確かにコンクリート用骨材として良質な河川砂利が豊富にあり、セメントのアルカリも低く良質なコンクリート用の原材料が用いられた時代で、入念に打設されたコンクリート構造物は、例えば明治後期あるいは大正初期に建設されて 100 年以上を経過してもなお健全なものがある。

しかし一方で、1955 年～1973 年の高度経済成長時代、建設ラッシュに伴う骨材事情の悪化により除塩していない海砂や海砂利が使用され、あるいはアルカリ骨材反応性の山砂利が使用され、さらにセメントはその製造方法の転換に伴いアルカリが高くなった。そのような原材料の問題に加えて、ポンプ施工の普及初期にあつては、現場加水によりコンクリートの品質が著しく低下するという現実もあった。さらに構造物が曝される環境も、酸性雨等の問題もあつて悪化し、走行車両の大型化に伴い供用条件も過酷化していった。このような事情によって、高度経済成長時代に打設されたコンクリート構造物には、施工後 10～20 年で早期劣化が顕在化するものが出てきて、崩壊した「コンクリート神話」¹⁾ と呼ばれ、社会的問題となった。

高度経済成長の時代に建設されたコンクリート構造物が、2010 年～2020 年にかけて建設後 50 年以上を経とうとしている。同じような状況がコンクリート先進国である米国で 30 年前、1980 年の初頭に起こり、それまで維持管理に全く費用をかけなかったため、コンクリート構造物の劣化進行は最悪な状況となり、後に「荒廃するアメリカ」²⁾ と呼ばれるほどの様々な劣化状況を示した。我国でも適切な費用をかけて適切な維持管理を行っていかなければ、米国と同様な「荒廃する日本」となるのは明らかで、コンクリート構造物には適切な調査・診断に基づく適切な補修・補強設計が必要となつてきている。

調査・診断結果がほぼ同じでも補修・補強設計は同じではない。コンクリート構造物はそれぞれが置かれた供用環境、使用目的、使用条件および供用年数等が異なるからである。構造物ごとに異なる補修・補強設計が必要となる。補修・補強の工法および材料には、費用が高くて高耐久性なものから費用が安い代わりに耐久性がやや劣るものまで、様々なものがあり、ライフサイクルコストを正確に算出して、そのコンクリート構造物部に最適な工法あるいは材料を選定しなければならない。

劣化した構造物の補修工法として、ひび割れ注入、断面修復および表面処理工法があり、各工法に使用される補修材には有機系と無機系材料がある。有機系、無機系それぞれの材料にも材質で様々なものがある。例えば有機系のひび割れ注入材といえ、ほとんどがエポキシ樹脂であるが、低温時には強度発現が悪くなるので、そのような場合にはアクリル樹脂系が用いられる。断面修復材および表面被覆材に用いられる有機系材料にも様々な樹脂があり、それぞれ長所・短所がある。

無機系材料にもセメント系とポリマーセメント系があり、最近ではほとんどの補修材がポリマーセメント系である。同じようにポリマーセメントセメント系と呼ばれても、セメントおよびポリマーの種類や配合量、その他の混和材および化学混和剤の種類および配合量で、性能およびコストが異なる。そして補修材の選定を含む補修設計がその補修材の使用条件やコンクリート構造物の供用環境に対

して不適切な場合には、コストが高いものが必ずしも性能が良いものとは限らなくなる。また、ひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材のいずれの補修材も、材料だけの性能では補修材としての性能が決まらないという問題がある。すなわち補修材の性能は、施工技能者の能力、施工時の環境条件、構造物の供用条件等の影響を受け、必ずしも一律な性能を発揮しないという問題がある。それゆえ補修材の製造メーカーは、これらの要因に出来るだけ左右されない材料を提供する責任がある。また劣化したコンクリート構造物に対して適切な補修を行うためには、構造物の使用目的、供用環境および補修目的等をよく考慮して、適切な補修材および補修工法を選定することが重要である。そして使用された補修材および補修工法に関して、補修後も適切に調査・診断が実施され、維持管理されなければならない。

8.2 コンクリート構造物のシナリオデザイン

コンクリート構造物が設計される場合、対象とする構造物に起こりうる最悪の外乱、例えば地震や津波等の天災のような最悪の外乱であっても、その後の安全性、使用性が保証されることが要求される。コンクリート構造物に要求されるシナリオ³⁾として、従来は耐震設計に見られるような空間的なシナリオが中心であったが、最近では SLD⁴⁾ (Service Life Desing) に見られるように時間的なシナリオが注目されるようになってきた。いずれのシナリオをデザインするのにもコンクリート構造物の耐久性を把握する必要がある、設計上は耐久性能によるアプローチが必要となる。コンクリート構造物がシナリオ通りに性能を発揮してくれるかどうかの確認が必要となる。

このようなシナリオをデザインする場合、コンクリート構造物の維持管理、とくに補修、補強、リハビリテーション、廃棄およびリサイクルに関する知識が重要である。土木コンクリート構造物の経時的な劣化メカニズムとして最も重要な塩害、中性化および ASR についても劣化機構に対応する適切な補修、補強およびリハビリテーション工法の確立が重要である。

いわゆる性能設計とは、構造物の所有者またはその代理人の要望を設計者が性能という形に翻訳し、その性能を達成するように設計することであって、これらクライアントが直接に性能を選定するようになるということではない⁵⁾とされている。しかし、技術者はクライアントに対して、構造物がどのように挙動するかは明確に示す必要があり、これに対してクライアントは対象とする構造物をどのように挙動させたいかを要求しなければならない。この両者の一致するシナリオがコンクリート構造物にとって最も適切なものなのであろう。

いくら素晴らしいシナリオができて、演じる俳優に能力がなければ、その芝居は何も感動を与えることはできない。コンクリート構造物も同様で、シナリオを演じるのに足る性能を持ったコンクリートが必要となる。コンクリート構造物のシナリオをデザインすることは、構造物の将来をどのように戦略的に考えるかである。この戦略は持続可能なものでなければならず、それに要す費用と必要な材料をいかに調達するか両面から評価される。

コンクリート構造物の新設のみならず補修に際しても同様である。構造物に何らかの劣化あるいは損傷が生じた場合には、補修または補強工法が施されるが、その構造物をどの程度延命させるのかによって、選定される材料や工法が異なってくる。一般的に高価な材料ほど、ある特定の機能に優れ、延命効果も高いと期待されるが、どのような高価な補修材でも未来永劫その機能を維持し続けることは

不可能である。コンクリート補修材の開発に携わる我々技術者は、自らが開発した材料を市場に提供する際に、その適用限界や耐用年数等を的確に把握しておく必要がある。技術者は開発した材料の優位性のみをアピールするのではなく、冷静に前述したような適用限界や耐用年数等を、必要に応じてその種の情報をクライアントに提供するためにも把握しておかなければならない。

8.3 本論文により得られた結果

コンクリート構造物にシナリオ通りの劣化が生じる場合や、あるいはシナリオには想定されていなかった例えば早期劣化や天災に起因する不具合が生じた場合も、その構造物を打ち換えない限りは何らかの補修材または補強材が使用されることになる。コンクリート構造物のシナリオデザインにおいて補修材は重要な役割を担っている。

本論文の前半ではコンクリート構造物の補修材としてポリマーセメント系補修材が開発されてきた経緯、歴史等を解説し、また各公的機関が定めた要求性能に対して著者らが目指した各補修材の目標性能を示した。ポリマーセメント系補修材としては、ひび割れ注入材、断面修復材および表面被覆材の3種類の材料を対象とし、ひび割れ注入材としてはポリマー微粒子セメント系を、断面修復材としては一材化形ポリマーセメント系を、表面被覆材としては柔軟形ポリマーセメント系を開発し、それぞれの基礎物性を明らかにし樹脂系等の他材料との比較試験も行っており、各物性の発現メカニズム等に考察を加えた。

本論文の後半ではシラン系含浸材と柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材から成る無機系複合表面処理工法（以下本工法と略記）とその他の樹脂系塗料で表面処理した供試体を大阪とつくばで自然暴露して ASR 膨張抑制効果を調べ、次にその自然暴露試験結果と整合性のとれる促進試験条件を検討した結果、特定の乾湿繰り返し試験で整合性がとれることを明らかにした。さらに本工法で補修され約 20 年を経た実構造物で、どのような ASR 膨張挙動を示すのかを測定し、併せてシラン系含浸材の残存状態と柔軟形 PCM の塗膜性能の劣化状態を調べた結果、シラン系含浸材の撥水性は比較的早い時期になくなるが、その含浸性によってコンクリート表面から 5~10mm のところで残存して所定の防水性能を維持していること、柔軟形 PCM の約 20 年を経過した後の塗膜物性について付着強さの増大は予想されたが、ひび割れ追従性（塗膜の伸び）も増大するという予想外の結果を得た。以下に各章の結果を示す。

「第1章 序論」では、本研究の背景として、鉄筋コンクリート構造物の早期劣化に対して様々な補修工法および補修材が提案されており、有機系および無機系補修材の種類と特徴を示した。筆者らは無機系のポリマーセメント系補修材として、それぞれ新たな機能を有すポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材、一材化形ポリマーセメント系断面修復材および柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発を行った。ちょうど同じ時期にわが国でも ASR によるコンクリート構造物の劣化が顕在化し、その補修工法の開発が望まれ、シラン系含浸材と柔軟形 PCM 系表面被覆材から成る本工法を提案した。これらの経緯を踏まえた本研究の目的を示し、さらに本論文の各章の概要を示した。

「第2章 ポリマーセメント系補修材の種類と要求性能」では、セメント混和用ポリマーには液体のポリマーディスパージョンと粉体の再乳化形粉末樹脂（以下粉末ポリマーと略記）の2種類があり、

わが国では液体の水性ポリマーディスパーションとして PAE 系, EVA 系および SBR 系の 3 種類が, 粉末ポリマーとしては PAE 系, EVA 系および VAVeoVa 系およびこれらの混合系が使用され, 一般的な使用量はセメントに対して固形分換算で 5~15wt%であることを示した. また PCM におけるポリマーの作用機構について, セメントの水和反応と同時にポリマーフィルム相の形成が進行する, いわゆる「co-matrix 相」の形成機構が提案されていること, 脆性的なセメントマトリックス中に柔軟性のポリマー粒子が単独で分散した粒子分散機構も提案されていること, さらに PCM の表面およびコンクリート等との界面に, 選択的にポリマーフィルム相を形成することが提案されていることを示した.

PCM 系補修材には, ひび割れ注入材, 断面修復材および表面被覆材があり, 代表的な公的機関が定める性能規格の例を示し, 併せて筆者らの開発した PCM 系補修材の目標性能を示した. PCM 系ひび割れ注入材に要求される基本的な性能は, ひび割れの微細部への充てん性, 硬化収縮が小さいこと, コンクリートとの付着強さ, 部材の適切な曲げ・圧縮強さ, 防水性および耐久性があることである. PCM 系断面修復材に要求される基本的な性能は, コンクリート下地との付着性が良いこと, 乾燥収縮が小さいこと, 下地コンクリートの圧縮強度と同等以上の強度を有することである. PCM 系表面被覆材に要求される基本的な性能は, 塩化物イオン, 水分, 炭酸ガスあるいは酸素等のコンクリート構造物にとって有害な物質の侵入に対する遮断性, コンクリートとの付着性および耐久性があることであることを示した.

「第 3 章 ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の開発」では, ブレーン比表面積約 10000 cm^2/g の超微粒子セメントを用い, これに流動化剤, 増粘剤および保水剤を添加した粉体に SBR 系ポリマーディスパーションを組合せて中粘度形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を開発し, その基礎物性を調べた. また増粘剤の種類および添加量を調節することで高粘度形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材を開発し, さらにエポキシ樹脂系ひび割れ注入材と性能比較試験を行って, 以下の 1) ~ 4) の結果を得た. さらに SBR 系ポリマーディスパーションを柔軟形の PAE 系ポリマーディスパーションに替えることにより, 柔軟形の超微粒子 PCM 系ひび割れ注入材が開発されたので, それらの基礎物性試験結果および他材料との性能比較試験結果を明らかにし, 以下の 5) ~ 6) の結果を得た.

- 1) 中粘度形 PCM 系の粘度は約 7000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ で, 高粘度形 PCM 系の粘度はその約 5 倍, エポキシ樹脂系はその約 8 倍で, 高粘度形 PCM 系はエポキシ樹脂系に近い粘度であったが, TI 値はいずれも 5~6 で同等であった.
- 2) 中粘度形および高粘度形 PCM 系の曲げおよび圧縮強さはほとんど同等で, それぞれ 3~5 および 30~40 N/mm^2 で, エポキシ樹脂系の曲げ強さは約 70 N/mm^2 で, 圧縮強さは約 60 N/mm^2 であった.
- 3) 中粘度形 PCM 系の引張接着強さは 0.5~3 N/mm^2 で, ひび割れ幅が 1mm から 0.1mm と小さくなるほど引張接着強さも低下する傾向がみられ, 高粘度形 PCM 系の引張接着強さは, ひび割れ幅の影響をほとんどうけず, 2 N/mm^2 前後の高い値を示し, いずれも乾燥と湿空養生の違いによる影響はほとんどなかった. エポキシ樹脂系の引張接着強さは, ひび割れ幅の影響をうけず, 3 N/mm^2 前後のきわめて高い値を示した.

- 4) 中粘度形 PCM 系の曲げ張接着強さは $2\sim 8\text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅と材齢の影響を受け、ひび割れ幅が大きくなるほど、また材齢が経つほど曲げ接着強さも増加した。高粘度形 PCM 系の曲げ接着強さは $2\sim 5\text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅の影響が中粘度形 PCM 系と逆で、ひび割れ幅が大きいほど低下し、また材齢の影響は 3, 7, 28 日でほとんど変わらず、全体的に湿空養生の方が高かった。エポキシ樹脂系の曲げ接着強さは $6\sim 9\text{N/mm}^2$ で、ひび割れ幅の影響はほとんどなく、材齢 3 日以降で高い接着強さを示した。乾燥養生と湿空養生では材齢との関係が逆で、乾燥養生では材齢とともに増加し、湿空養生では材齢とともに低下した。
- 5) 柔軟形 PCM 系の粘度は、気温 20°C および 35°C で約 $7.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ で、中粘度形とほぼ同等であるのに対して、気温 5°C では $8400\text{mPa}\cdot\text{s}$ と若干高い粘度を示した。可使時間は、気温 $5^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ で 120 分以上であった。曲げ接着強さは、乾燥供試体で $2.1\sim 2.3\text{N/mm}^2$ 、湿潤供試体で $2.7\sim 2.9\text{N/mm}^2$ と、湿潤の方が乾燥の約 1.3 倍であった。柔軟形 PCM 系の引張伸び率は、気温 $5\sim 35^\circ\text{C}$ で 200%以上であった。耐アルカリ、耐酸性、耐熱性、促進耐候性および塩水噴霧・熱風乾燥の繰り返し試験を行い良好な耐久性を確認した。
- 6) $0.05\sim 0.6\text{mm}$ のひび割れ幅に対して、柔軟形 PCM 系の充填性は広がり度 $60\sim 120\text{mm}$ 、深さで $30\sim 150\text{mm}$ であった。

「第 4 章 一材化形ポリマーセメント系断面修復材の開発」では、粉末樹脂を用いた PCM の基礎物性として、曲げ、圧縮および引張強さ、水、塩化物イオンおよび炭酸ガス等の有害因子に対する遮断性および乾燥収縮への影響について既往の文献を調査して、以下の 1) ～3) の結果を示した。また粉末樹脂を用いた PCM の付着強さについて、粉末樹脂の種類と P/C、下地の吸水率、PCM のセメントの種類と施工厚さ、気温および湿度等の環境条件の影響を調べ、セメントの種類ごとに適切な粉末樹脂の種類と P/C を明らかにし、以下の 4) ～6) の結果を得た。

- 1) 粉末樹脂を用いた PCM の曲げおよび引張強さは、ポリマーディスパージョンを用いた場合と同様に、P/C の増加とともに増大し、その効果は曲げ強さについては、粉末樹脂とポリマーディスパージョンではほぼ同等で、引張強さについては、粉末樹脂のほうが若干劣る。粉末樹脂を用いた PCM の圧縮強さは曲げ強さほどは改質されず、粉末樹脂のガラス転移温度 (T_g) 影響が少しあり、 T_g の高いものほど高い圧縮強さを示した。
- 2) 粉末樹脂を用いた PCM の吸水率は、P/C の増加とともに低下するが、その効果はポリマーディスパージョンに比べてやや小さい。Cl⁻浸透深さも小さくなるが、その効果はポリマーディスパージョンに比べてほとんど変わらない。中性化深さも、P/C の増加とともに小さくなり、その効果はポリマーディスパージョンに比べてほとんど変わらず、P/C=20%で普通セメントモルタルの中性化深さの $1/3\sim 2/3$ となった。
- 3) 粉末樹脂を用いた PCM の乾燥収縮はポリマーディスパージョンを用いた PCM よりも相当に大きい。収縮低減剤と粉末消泡剤を併用することによって、ポリマー無混入モルタルと同等レベルまで乾燥収縮を低減できた。
- 4) ポリマー無混入モルタルでは施工厚が 2mm と薄くなると、5mm および 10mm に比べて付着強さが著しく低下した。湿度が十分に高い環境下で養生したポリマー無混入モルタルの付着強さは、

温度に関係なく高かった。逆に、湿度が低くなるほど、付着強さは低下する傾向が見られた。

- 5) PCM の付着強さは、粉末樹脂の種類に関わらず、その添加によって改善されたが、その改善効果はセメントの種類と粉末樹脂の組合せによって異なった。普通セメントを用いた場合の付着強さは、粉末樹脂を添加しても、モルタルの施工厚に影響され、施工厚が薄くなるほど付着強さが低くなる傾向が認められたが、超速硬セメントを用いた場合には、モルタルの施工厚にほとんど影響されなかった。
- 6) 温度 35℃、湿度 25%RH の高温・低湿度の環境下における PCM の付着強さは P/C=10%で、粉末樹脂の種類に関わらず樹脂添加による改善効果が認められた。粉末樹脂の種類およびセメントの種類によって改善効果に差が認められた。温度 20℃、湿度 50%RH の常温・低湿度の環境下でも同様に、粉末樹脂添加によって改善されたが、同様に粉末樹脂の種類およびセメントの種類によって改善効果に差が認められた。

「第 5 章 柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の開発」では、まず PAE 系ポリマーディスパージョンの合成原料である硬質成分モノマーと軟質成分モノマーの種類および構成比率がガラス転移温度に与える影響を解説し、それらがポリマーフィルムの引張強さや伸び率に与える影響を示した。次にガラス転移温度の極めて低い柔軟形 PAE 系ポリマーディスパージョンを用いた柔軟形 PCM について、ポリマーディスパージョンの種類と P/C、セメントと骨材の比率等が伸びおよび引張強さに与える影響について調べ、1) ～3) の結果を得た。さらに特定のポリマーディスパージョンを用いた柔軟形 PCM について、P/C と透水性、透湿性、遮塩性および中性化阻止性の関係を調べ、P/C の調節で透湿性の異なる 5 種類の表面被覆材を試作し、ASR 膨張の抑制効果に与える表面被覆材の透湿性の影響を明らかにし、4) ～5) の結果を得た。

- 1) 柔軟形 PCM の伸び率は P/C の増加に伴って大きくなるが、引張強さは一定の P/C までは増加し、それ以上では逆に低下し、最大の引張強さを示す P/C は柔軟形ポリマーの種類によって異なった。
- 2) 粉体中のセメント量が多くなるほど伸び率は低下し、逆に引張強さは増加した。骨材の粒度は伸び率および引張強さに影響し、骨材の粒度が小さくなるに従って伸び率は低下し、引張強さは増加した。
- 3) P/C の増加に伴って透水性、透湿性および塩化物イオン透過性のいずれも低下し、P/C が 30%を越えるとほぼ一定の値に収束した。中性化速度係数は無処理に対して、P/C=50%の柔軟形 PCM 被覆で約 1/20 に低減されていた。
- 4) 透水性と透湿性では P/C の閾値が少し異なった。透水性は P/C=0.65 以上でほぼ一定の値を示したのに対して、透湿性は 0.55 以上でほぼ一定の値を示した。柔軟形 PCM の透湿性は P/C=0.50～0.55 の間で急激に低下した。伸び率は、P/C の増加とともに大きくなる傾向を示した。柔軟形 PCM の付着強さは塗膜の破断位置が塗膜部材であるので、塗膜の引張強さとみなすことができ、特定の P/C (0.525) で最大値を示した。
- 5) ASR 膨張性コンクリート供試体の無処理が 0.1%以上の膨張量を示したのに対して柔軟形 PCM を

塗布したものは 0.01～0.05%の膨張量で、P/C の低いすなわち透湿度の大きい柔軟形 PCM を塗布したもののほど、ASR 膨張が小さくなる傾向がみられた。

「第 6 章 無機系複合表面処理工法の開発」では、まずシラン系含浸材の浸透形防水材としての位置づけ、開発の歴史を示し、コンクリート中での反応メカニズム、撥水性の発現メカニズム等について考察し、表面の撥水性は促進耐候性試験の比較的早い段階で消失することを示した。つぎに、シラン系含浸材の市販品 10 種類について外観、主成分、比重、粘度、溶媒の種類および不揮発分を測定した。主成分量は概ね不揮発分と相関があるものとみなして、含浸性、透水性、透湿性、塩化物イオン透過性、塩水浸漬面積等との関係を調べ、また相関があると推測される透水性と塩化物イオン透過性、塩化物イオン透過性と塩水浸漬面積との関係を考察した。透水性についてはサンシャインカーボナーク促進耐候性試験で 100 時間後および 300 時間後の変化を測定して、1) の結果を得た。

次に ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工法としてシラン系表面含浸材の撥水性を活かし、その欠点である紫外線劣化を柔軟形 PCM 系表面被覆材で補った無機系複合表面処理工法を開発した。この工法について、その基礎物性および ASR 抑制効果に関する自然暴露試験を行い、2) ～4) の結果を得た。また透湿性を有す ASR 補修工法の評価方法を確立するために、ASR 膨張挙動について自然暴露試験下と同様な挙動を示す乾湿繰返し試験条件の検討を行い、5) ～7) の結果を得た。

- 1) シラン系含浸材の市販品は不揮発分により 3 種類（1%以下、3～6%、10%以上）のものがあり、不揮発分が多いほど概ね含浸性も深くなり、透水性および透湿性は小さくなる傾向が認められた。塩化物イオン透過性は不揮発分 1%以下のものがやや大きく、それ以外のものは概ね同等に小さな値であった。塩化物イオン透過性は透水性が大きくなるほど増加する傾向がみられたが、種類によるバラツキが大きかった。塩水浸漬面積も塩化物イオン透過性が大きくなるほど増加する傾向がみられたが、種類によるバラツキが大きかった。シラン系含浸材の耐候性は予想に反してよく、促進耐候性試験（SW）300 時間後の透水性はやや小さくなる傾向が認められた。
- 2) 無機系複合表面処理工法（本工法）の透水性は $1.4 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 、透湿性は $7 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 、塩化物イオン透過性は $0.01 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ で、気中と水中養生の差がなかった。しかし引張伸び率は気中養生で 60%に対して水中養生で 55%に、また零スパン伸びも気中養生で 5.2mm に対して水中養生で 4.6mm と少し低下する傾向が見られた。SW500 時間後の透水性は 1.5 から $1.2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ に、透湿性は 7 から $5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ に、零スパン伸びは 5.2 から 4.5mm に低下したが、SW500 時間から 1000 時間にかけて、透水性、透湿性および零スパン伸びのいずれの物性もほとんど変化なかった。
- 3) エポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、アクリルゴム系塗料の透水性はいずれも $0.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小さいが、同時にこれらの樹脂系塗料は透湿性も $1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ 以下と小さい値を示した。本工法の透水性は $1.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ で、樹脂系塗料に比べると若干大きい。市販品 PCM の約 1/30 で、ある程度の防水性を示した。本工法の透湿性はエポキシ樹脂系塗料の約 7 倍であった。市販品 PCM の透湿性は $24 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と大きかったが、透水性も $129 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ と大きい値を示した。本工法の零スパン伸びは約 5mm とアクリルゴム系塗料の約 13mm に比較すると少ないが、エポキシ樹脂系塗料の約 1mm に対しては 5 倍の性能であった。

- 4) 無処理および本工法のいずれも ASR 促進材齢 6 週まで収縮側にあることから ASR は進行していなかったが、エポキシ樹脂被覆は ASR が進行していた。さらに 1 週間に 1 日水中浸漬する促進材齢 6 週以降では、水中養生時の吸水により無処理の供試体重量は乾燥時より約 1.3%増加し、長さ変化率は急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1800×10^{-6} まで膨張した。本工法およびエポキシ樹脂被覆は吸水により乾燥時に比べて 0.05~0.3%の重量増加で同程度に少なかったが、エポキシ樹脂被覆では長さ変化率が急激に膨張を示すようになり、促進材齢 42 週では 1600×10^{-6} まで膨張したが、本工法の長さ変化率は、ほとんど変化なかった。
- 5) 自然暴露試験結果では透湿形の表面処理材は ASR 膨張を抑制し、逆に防水形の表面被覆材では長期的には無処理供試体よりも膨張率が大きくなった。
- 6) 各種促進養生試験の 20℃の常温乾燥と 40℃の高温湿潤の乾湿繰り返しの場合、乾燥と湿潤期間の比率が ASR 膨張に及ぼす影響は、表面被覆材を塗布した供試体では認められなかったが、無処理供試体では湿潤期間が長くなるに伴って ASR 膨張も大きくなる傾向が認められた。
- 7) 40℃の高温乾燥と 20℃の常温湿潤の乾湿繰り返しの場合、透湿形の表面被覆を塗布した供試体の ASR 膨張挙動は乾燥と湿潤期間の比率に影響され、高温乾燥 (40℃, R.H.60%) 6 日間と常温水中 (20℃) 1 日間を 1 サイクルとした乾湿繰り返し養生が、表面被覆材の ASR 膨張抑制効果について、自然暴露と最も整合性のある促進試験条件であった。

「第 7 章 無機系複合表面処理工法の長年経過後の ASR 抑制効果と性能」では、約 20 年前に本工法で補修された 2 つの ASR 劣化構造物、大阪府下の生コン工場のコンクリート塀およびコンクリートサイロについて、約 20 年の長年経過後の ASR 膨張挙動を測定し、さらにシラン系含浸材の残存状態および柔軟形 PCM の塗膜性能を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 約 20 年を経過して、構造物表面の ASR 膨張挙動を 1 年間測定した結果、いずれの構造物でも、ほとんど ASR 膨張を示さなかった。また採取コアの残存膨張量は、いずれも $1000 \sim 2000 \mu$ で、静弾性係数は、圧縮強さから推定される値に対して半分以下に低下していた。
- 2) 約 20 年を経過しても柔軟形 PCM の外観は概ね良好で、一部に軽微なひび割れが観察された。限界を越えたひび割れ幅の繰返し変動に追従できなかったものと推測された。
- 3) シラン系含浸材は約 20 年後、初期の含浸深さ 2~3mm からさらに深く含浸し、5~10mm まで含浸していた。含浸深さ 5mm の位置における透水性および透湿性は、初期とほぼ同等の性能を維持していた。
- 4) 柔軟形 PCM の約 20 年後の透水性は初期の 1/2 に、透湿性は初期とほぼ同じ性能であった。また付着強さは 5 年までの短年月の間に約 2 倍になり、約 20 年後までその性能を維持していた。一方、ひび割れ追従性は 2~3 年の短年月では低下するが、約 20 年後にはポリマーフィルム相とセメント相の複合作用により向上していた。
- 5) 柔軟形 PCM の約 20 年後のポリマーフィルム相に変状は見られず、良好な耐久性が確認された。またセメント粒子はポリマーフィルム相に覆われることにより水和が著しく抑制されていた。

8.4 今後の課題

ポリマー超微粒子セメント系ひび割れ注入材の今後の課題として、有機系と比較して注入可能なひび割れ幅がやや大きく、注入後のコンクリートとの付着強さがやや劣る点が挙げられる。ポリマー超微粒子系の注入可能なひび割れ幅は最小 0.05~0.10mm で、有機系の 0.02~0.05mm に比べるとやや大きい。これは超微粒子セメントといえども最大で十数 μm の粒子径を有するためであり、その改善にはさらなる微粒子化が必要であるが、現在のところ技術的に困難である。また付着強さがやや劣る点に関しては、ひび割れ注入材の硬化体自体の曲げおよび圧縮強さを向上させ、引張り強さを上げることにより見かけ上の付着強さを向上させる方法がある。すなわち高性能減水剤を用いて水/セメント比を低くする、あるいはシリカフューム等の高強さ用混和材を併用する方法があり、こちらは技術的な対応が可能と考えられる。

一材化形ポリマーセメント系断面修復材の今後の課題として、断面修復材を施工する工法が多様化してきており、工法によっても要求性能が異なる点が挙げられる。断面修復材を用いる工法には、左官工法、湿式および乾式吹付け工法、型枠充てん工法等がある。各工法に要求される個別な性能として、左官工法にはまず、コテ作業性や厚付け性がある。湿式吹付け工法に要求される性能にも、同様に厚付け性があり、他にポンプ圧送性がある。ポンプ圧送性は圧送距離、ポンプの直径、現場の気温以外に、ポリマーセメントの粘度およびその経時変化に影響される。これらの物性には、用いられる粉末樹脂や繊維材料が影響する。一方、乾式吹付け工法では吹付けガン先で粉体材料と水がショットするので、粉体材料中の粉末樹脂はほとんど再乳化しないため、一材化形はほとんど使用されない。型枠充てん工法に要求される性能としては流動性の保持時間ができるだけ長いことや、大断面修復に使用される場合が多いため、温度ひび割れ抵抗性に優れることなどがある。

柔軟形ポリマーセメント系表面被覆材の今後の課題として、動的なひび割れ追従性の向上が挙げられる。実構造物に適用された表面被覆材に生じるひび割れは、従来から行われている零スパン伸び試験、すなわち静的ひび割れ追従性だけでは評価しにくく^{6) 7)}、走行車両の活荷重による、あるいは1日サイクルでの温度変化によるひび割れ幅の変動を考慮した動的ひび割れ追従性を評価する必要がある^{8) 9)}。静的ひび割れ追従性と動的ひび割れの間には必ずしも相関はなく、材質によっては著しく異なる場合がある¹⁰⁾。

無機系複合表面処理工法の今後の課題については、ポイントを分けて考察する必要がある。まず工法を構成する材料のうち、シラン系含浸材については、最近の調査・研究で、意外と長年月後でも含浸した深部で吸水防止性を維持していることが分かってきた^{11) 12)}。さらに高濃度あるいは100%のシラン系含浸材が上市され、さらに含浸性がよくなっている^{13) 14) 15) 16)}。シラン系含浸材によるコンクリート表面の撥水性は、紫外線劣化により数ヶ月で消失するが、コンクリートの表層から数 mm 以上の深さの部材では紫外線も届きにくく、従って紫外線劣化も起こらない。コンクリート構造物への吸水防止だけならシラン系含浸材のみで十分であろう。またシラン系含浸材の再補修にはシラン系含浸材がよいとの研究報告もある¹⁷⁾。ただしシラン系含浸材だけでは、コンクリート表面のひび割れがそのまま見え、ひび割れの変状を追跡調査するには最適であるが、景観・美観維持のためには、ひび割れ追従性のある柔軟形 PCM との複合が有効になる。

無機系複合表面処理工法については、シラン系含浸材や柔軟形 PCM のような透湿形の表面処理が

ASR 膨張抑制に有効なこと^{18) 19)}は本論分でも述べた通りであるが、透湿形の表面処理はコンクリート構造物が所定のサイクルで乾燥条件下にあることが必要で、常時水中に浸かっている橋梁や背面水のある擁壁のような構造物には膨張抑制効果を発揮できない²⁰⁾。前述のように湿潤あるいは乾燥条件下がはっきりしている場合は判断しやすいが、橋梁の上部構造で雨がかりの多い部位、滞水しやすい部位では乾燥と湿潤の比率が不明瞭となり、透湿形表面処理の有効性を判断できなくなる。今のところ小規模試験施工を行い ASR 膨張挙動の追跡調査により判断するしかないが、何らかの適用基準あるいは実構造物での簡易な評価試験方法の確立が望まれる。

本論文では、それぞれ特徴的な性能を有す PCM 系補修材の開発の背景を示し、材料設計の各要素が物性に与える影響および施工条件や使用時の環境条件等の各要因が物性に与える影響を明らかにしてきた。またシラン系含浸材と柔軟形 PCM から成る無機系複合工法の ASR 抑制効果について、種々の考察を行ってきた。一方で新たな PCM 系補修材の開発も進行中であり、本論文で取り上げたポリマーやその他の混和材および混和剤以外にも様々な材料が評価、検討されている。材料がどのように変わっても技術者の開発姿勢はぶれてはならない。市場に存在する多種多様な材料を揃え、専門的な視野から検討に値する種類を絞り込み、単一の影響と複合効果に注意しながら、各性能を把握しなければならない。またコンクリート構造物の劣化要因には、本論文で取り組んだ ASR 以外にも、さらに構造物にとって致命的な塩害や、あるいは塩害と ASR の複合劣化や塩害と凍害の複合劣化など、非常に複雑な劣化メカニズムもあり、各補修材や補修工法の効果の確認には正確で冷静な判断が要求される。材料開発に携わる技術者はともすれば自らが開発した材料、工法を過信し過ぎるあまり冷静な判断が出来なくなることもあり、それは厳しく自戒する必要がある。また材料、工法の開発に携わった技術者は、出来る限り並行して長期的な性能が確認出来るよう、試験体あるいは試験施工面を作製して追跡調査を行うことが大事と考える。本論文で取りまとめた私の一連の研究が後輩の技術者にとって一助になれば幸いである。

【8 章の参考文献】

- 1) 植木慎二：コンクリート神話の崩壊，第三書館（1991.11）
- 2) Pat Choate, Susan Walter：America in Ruins, The Decaying Infrastructure, Duke Univ Pr（1983.1）
- 3) 宮川豊章：土木コンクリート構造物のためのシナリオデザインへの招待，セメントコンクリート 632, pp.20～26（1999.10）
- 4) 例えば，CEB, New approach to durability design, 1997.5
- 5) 福島敏夫：性能への十分な認識を，建築雑誌，Vol.114, No.1433, p.38（1999）
- 6) 国枝稔，長蔦宏弥，上田尚史，中村光，“表面被覆材のひび割れ追従性疲労試験に関する基礎的研究”，コンクリート工学年次論文集，Vol.30, No.2, pp.613-618（2008）
- 7) 飯塚康弘，西村次男，魚本健人，“ひび割れを有するコンクリートに塗布した表面保護材の 100 万回及び 1000 万回疲労実験”，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.1pp.427-432（2001）
- 8) 国枝稔，撫養啓祐，中村光，“表面被覆材のひび割れ追従性評価のための動的ひび割れ幅変動の計測”，コンクリート工学年次論文集，Vol.27, No.1, pp.1573-1578（2005）

- 9) 成瀬雅也, 田中宏昌, 関雅樹, 丹間泰朗, “コンクリート表面保護材の長期ひび割れ追従性試験について”, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1 pp.433-438 (2001)
- 10) 飯塚康弘, 足立一郎, 西村次男, 魚本健人, “コンクリート表面保護塗膜の挙動に関する実験的研究”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.325-330 (1995)
- 11) 山崎大輔, 奥田俊男, 江口和雄, 国枝稔, 小柳洽, “施工後 20 年を経過した反応性シラン系表面含浸材の撥水性効果”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 5 巻, pp.185-188 (2005)
- 12) 芹澤良一, 松田芳範, 田口史雄, 遠藤祐丈, 坂田昇, “シラン・シロキサン系浸透性吸水防止材の長期耐久性に関する研究”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 8 巻, pp.131-136 (2008)
- 13) Ing J de Vries and R.B. Polder, “Hydrophobic Treatment of Concrete”, Proceedings of the Sixth International Conference on Structural Faults and Repair, Vol.2, pp.289-295 (1995)
- 14) J.D.N. Shaw, “Concrete Decay, Cause and Remedies”, Construction Repair January/February, pp.24-33 (1993)
- 15) Ch. Fliendner, “Concrete Protection with Organosilicon Compound”, Proceedings of International Congress on Polymers in Concrete, pp.603-610 (1995)
- 16) 久保善司, 服部篤史, 宮川豊章, “シラン系表面処理による ASR 補修について”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 I 巻, pp.103-110 (2001)
- 17) 久保善司, 本間英世, 服部篤史, 宮川豊章, “シラン系表面処理の再補修効果について”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 2 巻, pp.35-38 (2002)
- 18) Olafsson H. and Gestsson J. : Hydrophobing Agents for Protection of Low Quality Concrete, Nordic Concrete Research, publ. no.7, (1988)
- 19) 松本茂, 山口良弘, 中上明久, “アルカリ骨材反応用表面保護工の長期追跡点検結果報告”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 2 巻, pp.29-34 (2001)
- 20) 濱田秀則, Tarek U.M, 山路徹, 小牟禮健一, “アルカリ骨材反応が発生したコンクリートに対する表面被覆の適用性に関する実験的検討”, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 3 巻, pp.37-44 (2003)

謝辞

まず本論文を取りまとめるに際しまして、非常に根気よくご指導いただきました宮川豊章先生に心より感謝いたします。私の出来が悪く、10 年間近い年数を要し、破門された時期もありました。博士過程で破門なんていうのは前代未聞の出来事かもしれません。本当に見捨てることなく、最後までご指導いただきまして、ありがとうございます。また社会人ドクターコースの方々と一緒にセミナーで適切なご指摘、ご助言をいただきました山本貴士先生、高谷哲先生、本当にありがとうございます。

本論文の主要部分を占めるポリマーセメント系補修材料の研究開発につきましては、昭和 54 年（1979 年）に大阪セメント(株)（現・住友大阪セメント(株)）の中央研究所に入社し、2 年目以降からお世話になりました嶋谷宏文主任研究員（当時）のご助言でスタートしました。有機化学出身でセメント系材料にほとんど無知な当時の私をご指導いただき、ありがとうございます。また当時、コンクリート部門の主任研究員で、ASR の研究分野でもご活躍の中野錦一様のご助言で、昭和 58 年（1984 年）に ASR の抑制工法の開発に着手し、シラン系含浸材と柔軟形 PCM 系表面被覆材から成る無機系複合工法を開発することができました。嶋谷様と中野様のご両名に心より感謝するとともに、ご冥福をお祈り申し上げます。

無機系複合表面処理工法の開発では、最も頑張ってくれたのが四方田信明君だと思います。独特の歩き方が今も記憶に残ります。20 年以上も前に、30 歳過ぎの若さでこの世を去った四方田君、今でも時折、私の夢に出てくる四方田君に心より感謝の意を表したいと思います。そして、その四方田君より少し遅れて、一緒に無機系複合表面処理工法の開発に注力してくれたのが神本英喜君です。平成 4 年（1992 年）に、その研究成果を米国の ASTM のシンポジウムに発表することになり、これも私の記憶の深く残る出来事となりました。神本君に感謝の意を表したいと思います。この頃に四方田君、神本君の両名と一緒に開発業務に携わっていただいた大塚秀樹さん、有本義晴さん、本当にお世話になりました。当時、大阪セメントの中央研究所では大卒および高卒の者がそれぞれスタッフ、ラインと呼ばれる業務分担の中で仕事をしていました。大塚さんと有本さん、このお二人は高卒でも極めて優秀な人材でした。後に生涯の飲み友達となるお二人ですが、その辺の大卒出身者より、と言えば語弊があるかもしれませんが、本当に優秀なお二人の尽力があって無機系複合表面処理工法を開発することができました。心より感謝いたします。また本工法の開発初期には試験施工、本施工等を兼ねて試行錯誤を繰り返していましたが、工事を担う子会社に出向して色々な局面で開発をサポートしていただきました松居良美さん、ありがとうございます。本工法の施工指導等の仕事を終えて、大阪市の大正区の片隅、大運橋の立ち呑み屋で、大塚さん、有本さん、松居君らと打ち上げと称してよく飲んでいたのが懐かしく思い出されます。

本論文の章だての順番とは異なりますが、無機系複合表面処理工法の開発の後にポリマー超微粒子セメントひび割れ注入材の開発に着手しました。その開発業務を共に遂行したのが、辰巳昇一君、松田隆君でした。ユニークな観点から独特の試験方法で、その開発業務に取り組んでくれた辰巳君、ほとんど愚痴ることなく淡々と業務に取り組んでくれた松田君、特に松田君の努力のお陰で、平成 6 年（1994 年）に実施した建築研究所との共同研究を着実に仕上げることができました。お二人に心よ

り感謝いたします。

またこの頃にエンジニアリング部門の子会社から中央研究所に異動になって、私たちと一緒に開発業務に携わるようになった城英明君、彼は同期入社ですが高専卒でしたので私より年齢は3歳ほど若かったですが、一級建築士の資格を持っていて、さらに「マシンガントーク」とあだ名の付いた話術の持ち主で、とても同世代とは思えなかったことを記憶しています。大変お世話になりました。

一材化形 PCM 系断面修復材の開発では、山本高広君、杉浦章雄君、大崎敬一君らの尽力があったことを覚えています。平成 10 年（1998 年）にイタリアのボローニャで開催された第 9 回のポリマーセメントの国際会議（9th International Congress on Polymers-in-Concrete）に、山本君と一緒に研究発表に行くことになりました。一つの海外の国際会議に二人の社員が出張することは、あまりなかったように思います。当時、たまたま私が会社都合により別会社に出向しており、そのこともあって、山本君と一緒にイタリアに研究発表に行けたと記憶しています。杉浦君はその後、21 世紀の最初の年、平成 13 年（2001 年）にハワイで開催されたポリマーセメントの国際会議（10th International Congress on Polymers-in-Concrete）で研究発表しましたが、この時には私の方に研究発表のネタがなく、単に自腹で休暇を取ってハワイに出向いて、杉浦君の発表を聞いたことを記憶しています。山本君、杉浦君、大崎君の3名に心より感謝の意を表します。

昭和の最後の頃に開発され、平成の初め頃から上市され、種々の劣化構造物に適用された無機系複合表面処理工法は、平成 20 年（2008 年）を過ぎる頃には適用後 20 年以上を経過した構造物が多々あり、これらの実態調査に着手し、それらの結果を和文で日本材料学会の論文集に、英文を 2 つの国際会議（7th Asian Symposium on Polymers-in-Concrete in 2012 と 3rd International Conference on Sustainable construction Materials & Technology in 2013）に投稿して、国際会議ではいずれも受賞することが出来ました。この無機系複合表面処理工法を適用して長期間を経た実構造物から採取したコアの物性試験あるいは種々の機器分析では山本誠君、榊原弘幸さんの多大なる貢献があったことに感謝の意を表します。

これらの研究成果をもとに京都大学で論文博士を取得するようご指導頂いたのは前述したように宮川先生でしたが、10 年近くの間を要することになったのをご容認いただいた、茂田隆重様、木川達郎様、関根福一様、牧野正昭様、村瀬欣伸様、藤原康生様および今井俊夫様と、私自身がお世話になった年代順に記載いたしましたが、それぞれの時代の会社の上司の方に心より感謝いたします。

ポリマーセメント全般に関する研究に関して様々な局面で、ご指導いただきました大濱嘉彦先生、出村克宣先生に心より感謝いたします。ポリマーセメントに関する研究分野で日本を代表するお二人の先生のご指導を受ける事ができ、本当に幸せだったと思います。最初にお会いする時に、とても緊張していたことを今も覚えています。とある事が原因で大濱先生と出村先生が疎遠になっていると聞いています。大変残念な気持ちで一杯です。私たちのようにセメント産業に携わってポリマーセメントを研究する技術者にとって、お二人が現在のような状況になっていることは、残念で仕方ありません。我国のポリマーセメントの研究分野の発展のためにも 1 日も早く和解していただくよう心より祈

っています。

またポリマーセメントを構成する主成分のポリマーについて、旭化成ケミカルズ(株)の錦織満様、五十嵐義光様らには柔軟形ポリマーディスパーションの分野で、日本合成化学工業(株)の勝木正美様には粉末ポリマーの分野で、色々と教えを乞いました。有機化学の出身とはいえ、セメント混和用のポリマーに関しては全くの門外漢の私に根気よくお付き合いいただきまして、ありがとうございました。とくに錦織さんとは、体調を壊されて腰の手術をされた時にお見舞いして以来、異なる会社間という壁を乗り越えたお付き合いをいて頂きました。ポリマーセメントの研究という仕事をきっかけに生涯の友を得ることができました。本当に感謝しています。

そして論文博士号の取得に際して、最後の難関「学力審査」という山を乗り越えるのに最も助けていただいたのが、中村史郎君、吉原正博君、小林茂広さんおよび川東龍夫先生です。特に中村君は、年齢こそ私より若いのですが、それこそ父親のように叱り、励まし、そして助けてくれました。ありがとうございました。

最後になりましたが、本論文を作成するにあたり自宅で淡々と書き続ける私の傍らで、事あるごとに邪魔をしてくれた我が愛娘、麗音と、ひたすら暖かく見守ってくれた愛妻、百合子に心より感謝いたします。特に百合子には、内見用の提出書類が米国出張という仕事の関係のため自分では提出できなくなり、代わりに提出してもらいました。その時に桂キャンパスのBクラスターの事務棟に上がるのに足首を悪くして、それ以来、整骨院通いとなってしまいました。本当に申し訳ありません、そしてありがとう。

振り返ってみると本当に色々な人に助けてもらって、この論文は出来上がったのだと、しみじみ思います。私の研究開発業務の集大成として本論文を書き上げる事ができ、私の人生は非常に幸運でした。途中でくじけそうになった事もありました。破門という目にもあいましたが、最後まで見捨てずにご指導いただきました宮川豊章先生に、最も感謝しながらこの謝辞を締めくくりたいと思います。本当に皆様、ありがとうございました。